

JAN 10 1927
Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

**Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften**

47. Band, 3. und 4. Heft

(Mit 38 Textfiguren)

(Ausgegeben am 12. Oktober 1926)

Wien 1926

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Müller R., Griengl F. und Mollang J., Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. VII. Mitteilung. Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen von Silbernitrat in zwölf organischen Lösungsmitteln und Bestimmung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens. (Mit 14 Textfiguren)	83
Pollak J. und Gebauer-Fülneegg E., Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. III. Mitteilung	109
Hölzl F., Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. I. Mitteilung. (Mit 24 Textfiguren)	119
Zellner J., Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XIII. Zur Chemie der Rinden. IV. Mitteilung	151

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Klapholz R. und Zellner J.,** Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XIII. *Oenothera biennis* L.
- Gebauer-Fülneegg E. und Riesenfeld F.,** Studien über Arylsulfochloride. (Mit 1 Textfigur.)
- Kohn M. und Dömötör G.,** Das Verhalten der Pentahalogenphenole zu Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol. XX. Mitteilung über Bromphenole. (Mit 7 Textfiguren.)
- Dischendorfer O. und Grillmayer H.,** Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie. III. Mitteilung. Über das Betulin (II).
- Kremann R. und Tröstek A.,** Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XVII. Mitteilung. Versuche zur Elektrolyse des Zinks mit Blei und Kadmium und des Antimons mit Blei und Wismut sowie des Kadmiums mit Blei und Wismut. (Mit 12 Textfiguren.)
- Kremann R.** Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XVIII. Mitteilung. Zusammenfassende Betrachtung über die bisherigen Ergebnisse dieser Mitteilungsfolge.
- Gebauer-Fülneegg E. und Malnič E.,** Notiz über das 2,3-Dichlorchinon.
- Fantl P.,** Zinkstaubdestillation des Cholesterins.
- Moser L. und Schmidt K.,** Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen. VII. Mitteilung. Die Bestimmung von Wolframverbindungen und des metallischen Wolframs durch Destillation im Tetrachlorkohlenstoff-Luftstrom. (Mit 2 Textfiguren.)
- Kohn M. und Zandman A.,** Darstellung neuer Halogenphenole aus dem *m*-Chlorphenol. XXI. Mitteilung über Bromphenole.
- Schuster F.,** Zur Kenntnis der Dampfdruckkurven.

Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen

VII. Mitteilung

Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen von Silbernitrat in zwölf organischen Lösungsmitteln und Bestimmung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens

Von

Robert Müller, Franz Griengl und Josef Mollang

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 14 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1926)

Den Anlaß zu dieser Arbeit gab die Notwendigkeit, zu gegenwärtig in Gang befindlichen Untersuchungen über Konzentrationsketten in nichtwässrigen Lösungen die Dissoziationsgrade der verwendeten Lösungen zu ermitteln.

Obwohl über die Leitfähigkeit der nichtwässrigen Lösungen eine Flut von Arbeiten veröffentlicht wurde, kann doch den meisten Ergebnissen derselben, wie Walden¹ kürzlich bemerkt hat, für weitere Folgerungen nicht mehr als ein orientierender Wert zuerkannt werden.

Wir haben deshalb durch möglichst exakte Messungen der Leitfähigkeit bis zu möglichst hohen Verdünnungen die Grenzwerte des molaren Leitvermögens in Lösungen von Silbernitrat rechnerisch und graphisch zu ermitteln versucht. Als Lösungsmittel wurden verwendet:

Methylalkohol, Äthylalkohol, Isoamylalkohol, Allylalkohol, Aceton, Epichlorhydrin, α -Phenyläthylalkohol, Anilin, *m*-Kresol, Benzonitril, Pyridin und Chinolin.

Apparatur.

Die Leitfähigkeitsmessungen begannen wir zunächst mit der üblichen Anordnung nach Kohlrausch, welche aus einem kleinen Induktor und einer Walzenbrücke bestand.

Doch zeigte es sich bald, daß ein exaktes Minimum in Gebieten verdünnter Lösungen von 500 Ohm aufwärts nicht zu erreichen war. Die Verwendung eines Röhrenverstärkers² besserte die Schärfe der Minima bedeutend, jedoch konnten größere Widerstände als es die vorige Anordnung zu messen gestattete, nicht verwendet werden. Außerdem war die Walzenbrücke in Verbindung mit dem

¹ Walden, Zeitschr. f. phys. Chem., 113, 275, 1925.

² Lorenz u. Klauer, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie, 136, 121, 1923.

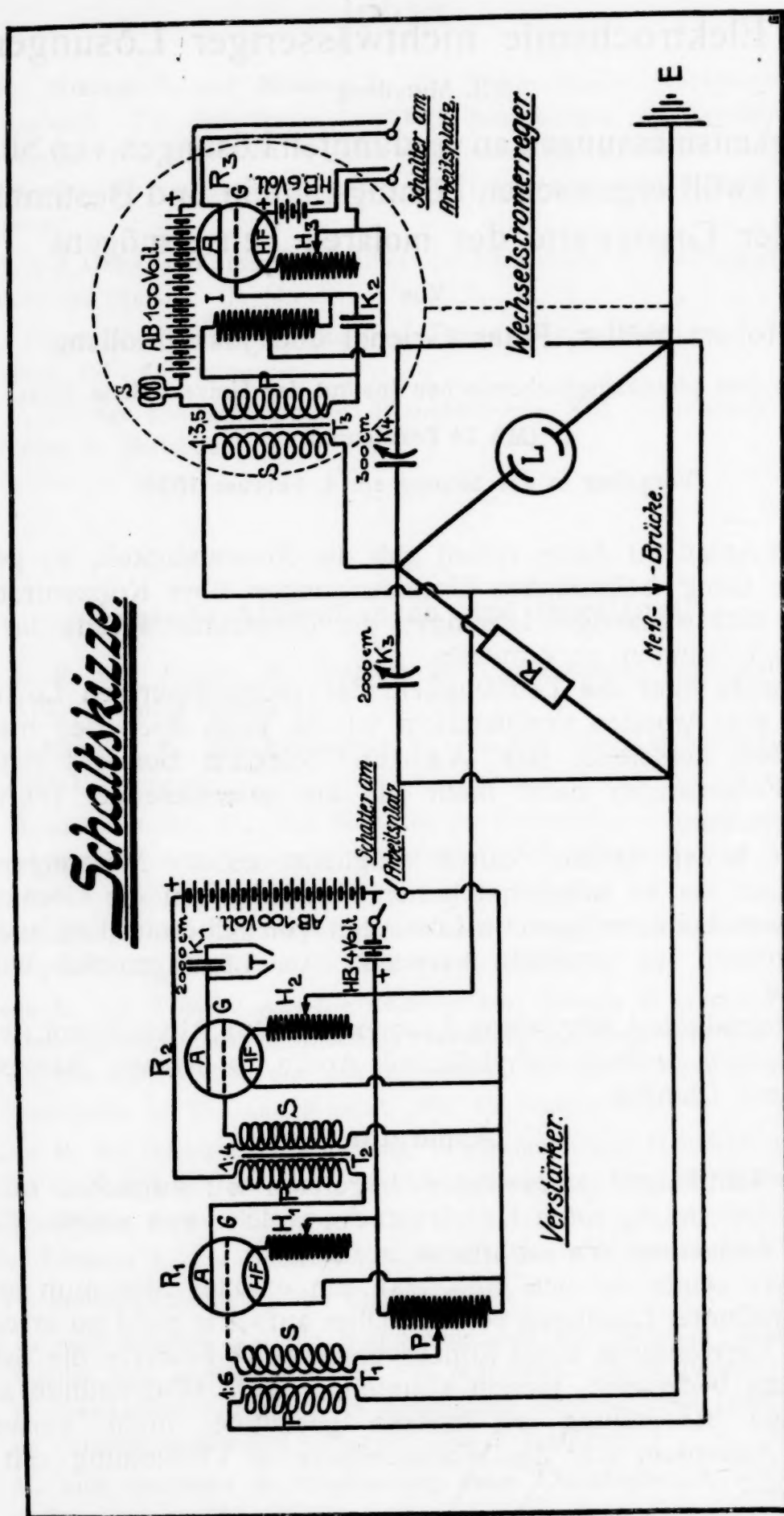


Fig. 1.

Verstärker nicht brauchbar, da durch die mangelnde Präzision des Schleifkontaktes (Röllchenkontakt), die knackenden und schnarrenden Geräusche im Telefon, das Abhören des Minimums fast unmöglich machten. Sie wurde deshalb durch eine gestreckte Präzisionsbrücke von Ruhstrat, Göttingen, ersetzt.

Inzwischen erschien eine Arbeit von H. Uhlich,¹ in welcher eine neue Anordnung empfohlen wird, um höchste Widerstände nach der Kohlrausch'schen Methode zu messen. Diese neue Anordnung besteht im Wesen darin, daß der Wechselstrom nicht durch ein Induktorium, sondern mit Hilfe einer Elektronenröhre in Sendeschaltung erzeugt wird. Diese Wechselströme sind reine Sinusschwingungen, bei welchen Kapazitätsausgleich sowie die Unschädlichmachung der kondensatorischen Ladungen leichter gelingen soll. Außerdem gestattet die Schwingungserregung mit der Elektronenröhre durch entsprechende Änderung der Kapazität eine leichte Regulierung der Schwingungszahl, sowie durch Variierung der Heizung eine leichte Regelung der Lautstärke und erleichtert durch das Fehlen des Summens das Abhören am Telefon. Wir bauten uns deshalb eine solche Anordnung auf, doch auch sie führte zunächst nicht zum Ziele, da die verfügbare Anodenbatterie nur 100 Volt Spannung hatte, weshalb der erzeugte Wechselstrom zu schwach war, um ein deutliches Minimum zu ergeben.

Nach Anschaffung einer zweiten Anodenbatterie von 100 Volt fanden wir durch vergleichende Versuche, daß es vorteilhafter ist, nicht den Wechselstromerzeuger durch Zuschalten dieser Batterie zu verstärken, sondern lieber den früher erwähnten Verstärker in die Anordnung einzufügen. Die Minima blieben bei dieser endgültigen Anordnung (Fig. 1) bis zu den höchsten gemessenen Widerständen von zirka 500.000 Ohm deutlich und scharf und es kann deshalb diese Anordnung gegenwärtig als die Leistungsfähigste angesprochen werden.

Die Frequenz, beziehungsweise Wellenlänge der Schwingungen sind von der Selbstinduktion, Kapazität und der Leistung der Röhre abhängig. Die höchste Schwingungsfrequenz, die ohne Kondensator nur durch die Eigenkapazität erreicht wurde, liegt bei etwa 4000

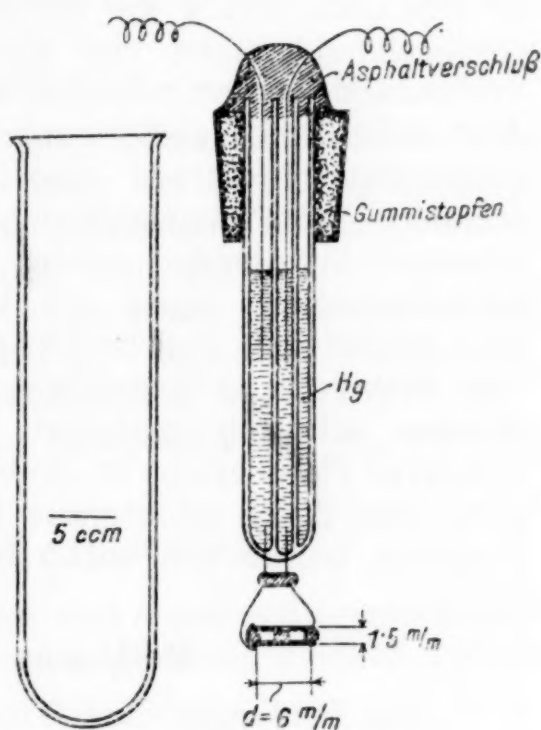


Fig. 2.

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 115, 377, 1925.

in der Sekunde. Durch Zuschalten weiterer Kondensatoren (es standen 0·05 MF zur Verfügung) verringerte sich die Schwingungsfrequenz auf 400 in der Sekunde. Eine weitere Verminderung der Schwingungszahl wurde erhalten, indem der Eisenkern der Drosselspule (Selbstinduktion I) mehr oder weniger tief in den Hohlraum geschoben wurde. Die geringste durch den Eisenkern erreichte Frequenz betrug 200 Schwingungen in der Sekunde. Hohe Frequenzen liefern noch bei sehr hohen Widerständen (400.000 bis 500.000 Ohm) gute Minima.

Um ein absolut tonloses Minimum zu erhalten, muß man den Wechselstromerregger oder den Verstärker mit einer geerdeten Metallhülle umgeben. Zur Messung wurde ein Widerstandssatz von 100 bis 50.000 Ohm und außerdem 4 Widerstände zu 10.000 Ohm, 2 zu 50.000 Ohm und 2 zu 100.000 Ohm benützt, so daß ein Gesamtvergleichswiderstand von 451.000 Ohm zur Verfügung stand. Die Widerstände waren tunlichst induktions- und kapazitätsfrei gewickelt. Als Leitfähigkeitsgefäße wurden kleine Eprouvetten verwendet, die bei eingesenkter Elektrode eine Lösungsmenge von 5 cm³ aufnehmen konnten. Die Platinelektroden (siehe Fig. 2) waren horizontal angeordnet. Ihr Abstand betrug 1·5 mm. Sie waren durch Stützen aus Einschmelzglas gegen ein Verbiegen geschützt, so daß die bei Tauchelektroden übliche Glashülle wegfallen konnte, was auch eine viel bessere und schnellere Reinigung gestattete. Die Elektroden wurden schwach platiniiert und dann ausgeglüht, wodurch die schwarze Platinierung in einen weniger fein verteilten Zustand übergeht, der durch silbergraue Farbe gekennzeichnet ist. Die Zellenkapazität wurde wie üblich bestimmt und fortlaufend nachgeprüft.

Reinigung der Lösungsmittel.

Die Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel wurde mit möglicher Sorgfalt vorgenommen. Die Erreichung der in der Literatur angegebenen Minimalwerte des Eigenleitvermögens war in einzelnen Fällen dadurch in Frage gestellt, daß uns nur kleine Mengen der Lösungsmittel zur Verfügung standen. Von großer Bedeutung erschien die Herkunft der Lösungsmittel sowie die Art ihrer Herstellung, von welcher letzterer es oft abhängt, den größtmöglichen Reinheitsgrad zu erreichen. Manche Werte der Eigenleitfähigkeit sind durch wiederholte Auslese der Fraktionen auf ein Minimum herabgedrückt worden. Die Ausbeute war aber so klein, daß die in der Regel ohnehin verhältnismäßig geringen Ausgangsmengen nach der Beendigung der Reinigung und Trocknung zur Durchführung der Messungen nicht genügt haben, weshalb in diesen Fällen die Messungen mit etwas schlechterem Lösungsmittel durchgeführt wurden.

1. Methylalkohol, CH₃OH.

Der Handelsalkohol wurde zunächst mit geglühter Pottasche gekocht, abdestilliert und dann über etwas Calciummetall einige Tage stehen gelassen und nachher zweimal destilliert. Wählt man

die Fraktionen sehr eng, so gelingt es, sehr niedrige Leitfähigkeitswerte zu erreichen,¹ doch ist die Ausbeute sehr gering. Um dieselbe zu vergrößern, waren wir gezwungen die Fraktionen zu erweitern, der verwendete Alkohol zeigte eine Eigenleitfähigkeit von $\kappa_{25} = 1 \cdot 63 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm.

2. Äthylalkohol, C_2H_5OH ,

wurde zunächst mit etwas metallischem Calcium entwässert und destilliert. Als das Ergebnis nicht befriedigend war, wurde der Alkohol noch über Ätzkalk längere Zeit getrocknet. Walden gelangte auf diesem Wege zu dem Werte von $\kappa_{25} = 0 \cdot 198 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹. Dieser Wert wurde von uns unterboten. Nach mehrmaliger Destillation besaß unser Alkohol die Eigenleitfähigkeit von $3 \cdot 915 \cdot 10^{-7}$ Ohm⁻¹.

3. Isoamylalkohol, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-OH$,

wurde nach Angabe von Andrews und Ende mit konz. KOH gekocht, dann in einer verdünnten Lösung von H_3PO_4 gewaschen (um Spuren von organischen Basen zu entfernen). Weiters wurde er mit geglühter Pottasche getrocknet und fraktioniert, endlich mit wasserfreiem $CuSO_4$ getrocknet und zweimal destilliert, wobei die Fraktion zwischen $130 \cdot 5^\circ$ bis $131 \cdot 5^\circ$ verwertet wurde. Die Eigenleitfähigkeit des so erhaltenen Alkohols war: $\kappa_{25} = 1 \cdot 273 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm, welcher Wert von derselben Größenordnung ist, wie die besten Werte der Literatur.

4. Allylalkohol, $CH_2=CH-CH_2OH$,

wurde zunächst mit geglühter Pottasche und dann mit wasserfreiem Baryt entwässert (Kp. $96 \cdot 5$). Die erhaltene Eigenleitfähigkeit betrug $\kappa_{25} = 3 \cdot 82 \cdot 10^{-6}$.

5. Aceton, $CH_3CO \cdot CH_3$,

wurde auf folgende Art gereinigt: Zur Entfernung der Verunreinigungen säureartigen Charakters wurde es mit einer konz. Pottaschelösung geschüttelt, die beiden Schichten getrennt und das Aceton zur rohen Entwässerung destilliert. Das Destillat wurde einige Tage mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und destilliert, hierauf mehrmals mit geglühtem Glaubersalz getrocknet und wiederholt destilliert. $\kappa_{25} = 7 \cdot 72 \cdot 10^{-7}$.

6. Epichlorhydrin (Kahlbaum), $CH_2Cl \cdot CH \cdot CH_2$,



wurde zwecks Reinigung zweimal destilliert; es zeigte genau den in der Literatur angegebenen K. P. $116^\circ C$. Die Eigenleitfähigkeit betrug $2 \cdot 872 \cdot 10^{-7}$. Die Wasserunlöslichkeit des Epichlorhydrins die vielfach behauptet wird, bestätigt sich nicht.

¹ Winkler (Ber. 38, 3612, 1905) findet $0 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$.

7. α -Phenyläthylalkohol, $C_6H_5 \cdot C_2H_4OH$,

ist im Wasser unlöslich und nur mit Äther und Alkohol mischbar. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation bei konstantem Siedepunkt erhielten wir eine Eigenleitfähigkeit von $\kappa_{25} = 2 \cdot 9628 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm. Leitfähigkeitsmessungen in diesem Medium wurden unseres Wissens noch nie vorgenommen.

8. Anilin, $C_6H_5 \cdot NH_2$.

zeigte nach der Trocknung mit Ätzkali und nach mehrmaliger fraktionierter Destillation ein Eigenleitvermögen von $\kappa_{25} = 1 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Erst nach langer Reinigung durch Anlegen einer Spannung von 150 Volt und mehrstündigem Kochen mit Aceton und darauffolgender Behandlung mit Ätzkali, sowie fraktionierter Destillation, konnte das Anilin, das zum Schlusse vollkommen farblos war, auf einen Eigenleitfähigkeitswert von $\kappa_{25} = 2 \cdot 194 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm gebracht werden, gegenüber dem Literaturwert von $\kappa_{25} = 1 \cdot 10^{-8}$ rez. Ohm.¹

9. *m*-Kresol (Kahlbaum), $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$,

ist nur in geringem Maße in Wasser löslich (und zwar zu 0·53 Volumsproz.) und zeigte die mit wasserfreiem Eisenchlorid für Wasserspuren charakteristische Braunfärbung nicht mehr, so daß bei der fraktionierten Destillation bei dem hohen Kochpunkte von 202° C. es sicher anzunehmen ist, daß die letzten Spuren von Wasser durch die Destillation im Vorlauf entfernt werden konnten. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation bei konstantem Siedepunkte konnte ein Eigenleitfähigkeitswert von $\kappa_{25} = 2 \cdot 962 \cdot 10^{-7}$ erreicht werden.

10. Benzonitril (Kahlbaum), C_6H_5CN ,

wurde mit Ätzkali entwässert und dann wiederholt destilliert. Eigenleitfähigkeit $\kappa_{25} = 3 \cdot 452 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm (Walden),² $\kappa_{25} = 0 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$.

11. und 12. Die Stickstoffbasen Pyridin, $C_5H_5 \cdot N$,
und Chinolin, $C_9H_7 \cdot N$,

wurden wie das Anilin durch längeres Stehenlassen über frisch geschmolzenem Ätzkali entwässert und durch mehrmalige fraktionierte Destillation, unter Einhaltung enger Siedepunktsgrenzen, gereinigt.

Das aus dem Kahlbaumpräparat zum Schluß gewonnene reine Pyridin hatte einen Eigenleitfähigkeitswert von $\kappa_{25} = 1 \cdot 616 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm gegen den Literaturwert von $\kappa_{25} = 0 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm.³

Chinolin (Kahlbaum) ergab einen Wert von $\kappa_{25} = 3 \cdot 008 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm gegen einen Literaturwert von $\kappa_{25} = 3 \cdot 8 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm.

¹ P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, II. Teil.
Archibald, Am. chem. Soc., 29, 665.

² P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, II. Teil.

Die beschriebenen Lösungsmittel waren nach der Reinigung vollkommen farblos. Die meisten zeigten lichtchemische Veränderungen und mußten deshalb unter Lichtabschluß aufbewahrt werden.

Herstellung der Lösungen.

Silbernitrat (Kahlbaum) wurde fein gepulvert, getrocknet und stets im Exsikkator aufbewahrt. Die Stammlösungen wurden folgendermaßen hergestellt:

In einem geeichten, mit gutem Glasstöpsel versehenen Maßkolben wurde zunächst das Silbernitrat eingewogen. Die für die gewünschte Konzentration notwendige Menge reinen Lösungsmittels wurde mittels Pipette zugefügt. Die auf diesem Wege hergestellten Lösungen bewegten sich zwischen Konzentrationen von 0.1 bis 0.002 Mol, je nach der Löslichkeit des Silbernitrats in den betreffenden Lösungsmitteln. Bei der Messung gingen wir von konzentrierten zu verdünnten Lösungen vor, indem der Stammlösung eine gemessene Menge entnommen und dieser mittels Bürette so viel reines Lösungsmittel zugefügt wurde, als es die gewünschte geringere Konzentration für die nächstfolgende Messung erforderte. Obwohl der entgegengesetzte Vorgang, von größeren Konzentrationen zu geringeren zu gelangen, bei den in letzter Zeit vorgenommenen Messungen öfters vorkommt, um die Störungen an den Elektroden (Adsorption) sowie die Fehler, welche durch die jedesmalige Reinigung entstehen, möglichst zu vermindern, konnten wir diesen Weg mangels der dazu nötigen Mengen der Lösungsmittel nicht einschlagen.

Die Bürette, mittels welcher das reine Lösungsmittel zugefügt wurde, war mit einem Adsorptionsrohr versehen, so daß nur wasser- und kohlensäurefreie Luft nachströmen konnte. Auch das Abflußrohr war durch ein dicht aufsitzendes, kleines Rohr geschützt. Lösungsmittel und Stammlösungen wurden stets in lichtdichten Exsikkatoren aufbewahrt, so daß Veränderungen durch Feuchtigkeit und Licht tunlichst vermieden waren.

Bemerkungen zur Durchführung der Meßarbeit.

Alle Messungen wurden im Thermostaten bei 25° durchgeführt. Die Elektroden mußten jedesmal sorgfältig gereinigt werden, da sich sonst die Kapazität wegen des adsorbierten Elektrolyten merklich änderte, ohne daß eine Veränderung der Elektrode durch Verbiegen vorgekommen wäre. Nach gründlicher Reinigung wurde stets wieder die alte Kapazität gemessen. Zur Kontrolle wurde auch meist jede Meßreihe mit einem zweiten Elektrodenpaar wiederholt. Schnelles Arbeiten beim Verdünnen und bei der Vornahme der Messungen trägt viel zur Genauigkeit der Ergebnisse bei. Eine öftere Kontrolle der Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels sowie Nachprüfung der Kapazität ist wichtig. Die Arbeit wird bedeutend erleichtert, wenn den Messungen parallel die Berechnung und graphische Darstellung

der molaren Leitfähigkeitswerte erfolgt, da sich aus dem Kurvenbilde leicht annähernd der nächstfolgende Wert voraussagen läßt. Fehler können so leicht entdeckt und unnütze Meßarbeit vermieden werden.

Ergebnisse der Messungen.

Allgemeines.

Die experimentelle Ermittlung des Grenzvermögens bis zu den äußersten Verdünnungen vorzutragen, ist auch mit den heutigen verfeinerten Mitteln eine Unmöglichkeit. Doch darf bei den von uns erreichten hohen Verdünnungen angenommen werden, daß sich der Verlauf der Leitfähigkeitskurve von dem Gebiete der höchsten noch einwandfrei meßbaren Werte bis zur Konzentration Null sich nicht mehr ändern wird.

Kohlrausch fand, daß in wässrigen Lösungen das Äquivalentleitvermögen in größeren Verdünnungen ($v = 100$ bis 10.000) annähernd linear ansteigt, wenn man auf der Abzissenachse die Quadratwurzeln, bei mittleren Verdünnungen ($v = 10$ bis 100) die Kubikwurzeln der Konzentration aufträgt. Das Gesetz, welches sich aus der erstgenannten Beobachtung ableitet, lautet:

$$\Lambda_{\infty} - \Lambda_v = k \cdot c^{1/2},$$

wobei k eine Konstante und c die Konzentration bedeutet. Ersetzt man den Exponenten $1/2$ durch $1/3$, so erhält man das Kubikwurzelgesetz.

Für nichtwässrige Lösungen war bis vor kurzem die Meinung vorwaltend, daß in hohen Verdünnungen entweder das Kubikwurzelgesetz oder das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz gültig sein soll! Erst in allerletzter Zeit hat Walden¹ an einigen Beispielen gezeigt, daß für Alkali und Ammoniumsalze in einer Anzahl organischer Lösungsmittel in den höchsten Verdünnungen das Quadratwurzelgesetz gilt, d. h. der Anstieg der molekularen Leitfähigkeit linear wird, wenn man die Quadratwurzeln der Konzentration als Abszisse aufträgt.

Im Verlaufe unserer Arbeiten kamen wir nun zu dem interessanten Ergebnis, daß Silbernitrat in allen untersuchten Lösungsmitteln in hohen Verdünnungen dem Quadratwurzelgesetz gehorcht. In Medien geringerer Dissoziationskraft sind gegenüber den wässrigen Lösungen diese Gebiete der verdünnten Lösungen nach ungleich höheren Verdünnungsgebieten verschoben.

In den meisten Fällen haben wir zunächst eine orientierende Meßreihe mit verhältnismäßig großen Verdünnungsabständen gemessen, aus welcher das Gebiet der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes ersichtlich wurde.

In den folgenden Meßreihen wurde dann im allgemeinen nur das Verdünnungsgebiet des Quadratwurzelgesetzes durch Messung nahe aneinanderliegender Punkte sichergestellt.

¹ P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem., 114, 297, 1925.

Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels wurde in allen Fällen von den gemessenen Werten abgezogen. Bei der fortlaufenden Steigerung der Verdünnung erreicht man ein Gebiet, in welchem die gemessenen Werte sehr rasch ansteigende Abweichungen vom linearen Verlauf zeigen. Hier ist jedenfalls die Grenze der unter den gegebenen Umständen möglichen Meßgenauigkeit erreicht; die Fehler beginnen bei weitem zu überwiegen. Durch Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels wird dieses Gebiet ziemlich weit hinausgeschoben.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1 bis 12 niedergelegt, sie enthalten die Verdünnung v (Mol im Liter), den Vergleichswiderstand W , den Brückenwert B , den korrigierten Wert der molaren Leitfähigkeit Λ_v und endlich den Wert für Λ_∞ , welcher im Gebiete der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes immer aus zwei nebeneinanderliegenden Λ_v -Werten berechnet wurde. Am Ende ist als Mittel aller dieser Werte, der wahrscheinliche Grenzwert verzeichnet. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Ergebnisse auch graphisch dargestellt, indem auf der Abszisse die Quadratwurzeln der Konzentration, auf der Ordinate die molare Leitfähigkeit aufgetragen wurde. Im Gebiet der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes fallen die Punkte nahezu in eine Gerade, welche bis zur Ordinate $c = 0$ verlängert, ebenfalls den gesuchten Grenzwert für die Konzentration Null ergibt.

Tabelle 1.

Methylalkohol ($\kappa_{25} = 1 \cdot 638 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
100	400	509	55.80	
150	500	495	63.26	
200	600	481	66.40	
300	900	503		
	800	477	72.77	
400	1.200	515	75.80	
500	1.400	503	77.27	(65.53)
600	1.600	501	80.33	96.98
800	2.000	492	82.51	101.14
1.000	2.600	509	84.47	112.37
1.200	3.000	507	86.89	

II. Meßreihe.

500	1.400	505	76.88	116.44
600	1.600	500	80.01	110.9
700	1.700	485	82.60	105.59
1.400	3.300	500	89.33	

 Λ_∞ im Mittel: = 107.

1. Methylalkohol (Tab. 1, Fig. 3).

Seinem Ionisierungsvermögen nach steht der Methylalkohol an der Spitze der einwertigen Alkohole ($DK_{20^\circ} = 32.5$). In der Literatur finden sich schon mehrere diesbezügliche Messungen vor. Nach

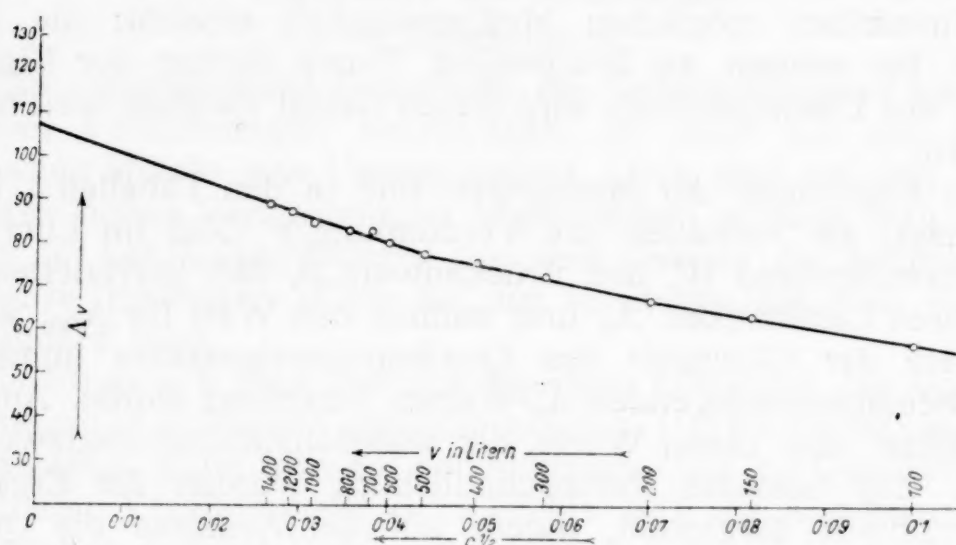


Fig. 3.

Messungen von Walden ist für Silbernitrat $\Lambda_\infty = 99$ (bei 25°). Nach Dempwolff beträgt $\Lambda_\infty = 98$ (bei 18°). Benützt man für den Temperaturkoeffizienten c den Mittelwert $= 0.0162$, dann würde der Dempwolff'sche Wert bei 25° für $\Lambda_\infty = 109$ betragen.

Nach Jones und Basett ist $\Lambda_\infty = 106$. Nach unseren Messungen liegt der extrapolierte Grenzwert Λ_∞ im Mittel bei 107.

Das Quadratwurzelgesetz gilt nach vorliegenden Messungen von $v = 500$ aufwärts.

Tabelle 2.

Äthylalkohol ($\alpha_{25} = 3.915 \cdot 10^{-7}$).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
1.000	7.000	490	51.114	
2.000	14.000	506	54.126	65.104
4.000	26.000	505	57.336	
5.000	32.000	505	57.865	62.286
7.000	46.000	519	58.870	70.66
9.000	50.000	482	59.3298	62.207
12.000	70.000	502	60.1524	65.884
15.000	80.000	484	60.120	59.876
20.000	110.000	500	60.594	63.676
30.000	160.000	510	61.494	65.794
60.000	260.000	495	61.218	

(Zu Tabelle 2.)

II. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
2.000	14.000	507	54.352	
2.500	17.000	505	55.365	64.02
3.200	21.000	502	56.394	63.301
4.000	26.000	505	57.336	65.369
5.000	32.000	505	57.865	62.286
7.000	46.000	518	58.615	62.774
9.000	50.000	482	59.3298	64.061
12.000	70.000	500	59.645	62.126
15.000	80.000	483	59.3695	61.747
20.000	110.000	501	60.648	65.681
30.000	160.000	510	61.494	65.241
60.000	260.000	436	61.746	

im Mittel: = 64.

2. Äthylalkohol (Tab. 2, Fig. 4).

In der Literatur finden sich über Silbernitrat als Elektrolyt nur spärliche Messungen vor. Der Grenzwert, den die einzelnen Forscher gefunden, schwankt verhältnismäßig stark.

Nach Völlmer beträgt $\Lambda_\infty = 41.3$, bei 25° .
 » P. Walden » $\Lambda_\infty = 45$

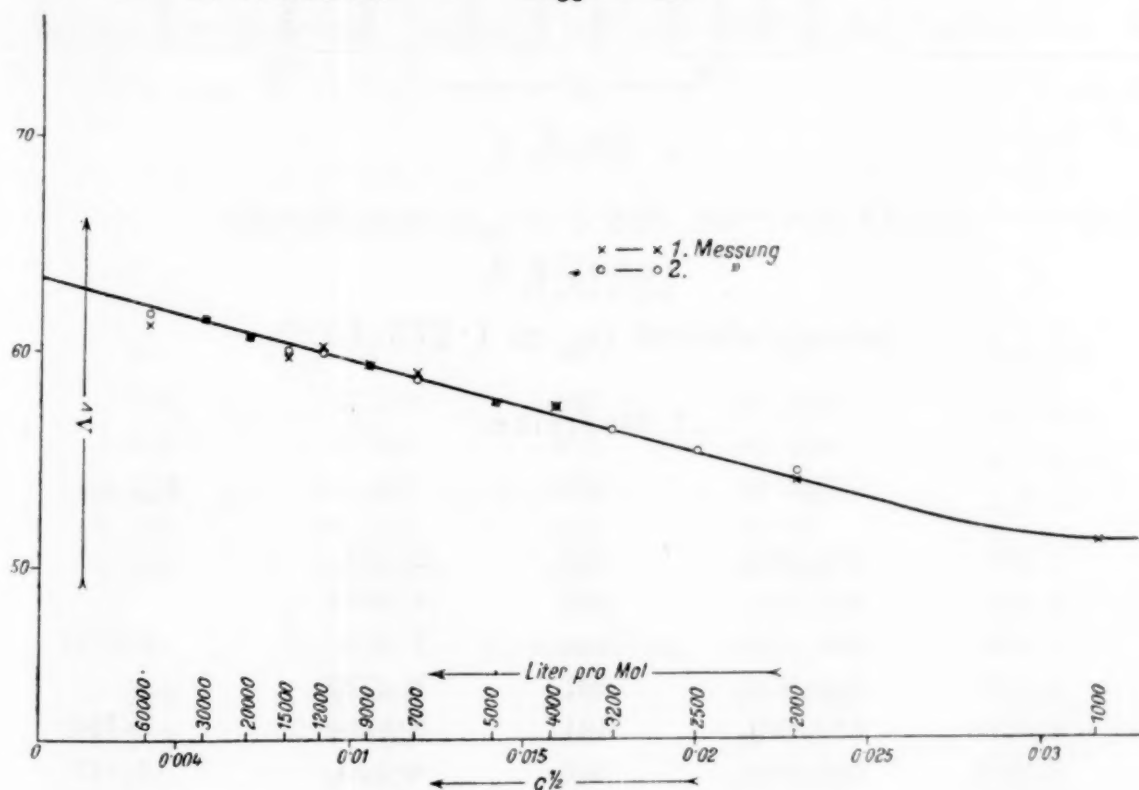


Fig. 4.

Nach unseren Messungen beginnt das Gebiet der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes bei $v = 2000$. Das Gebiet der Gültigkeit

ist also gemäß der kleineren Dielektrizitätskonstanten des Äthylalkohols ($DK = 22$, nach Drude) gegenüber Methylalkohol in ein Gebiet von erheblich größeren Verdünnungen hinaufgerückt. Der Grenzwert liegt bei 64, also höher als die vorhin erwähnten Werte von Walden und Völlmer.

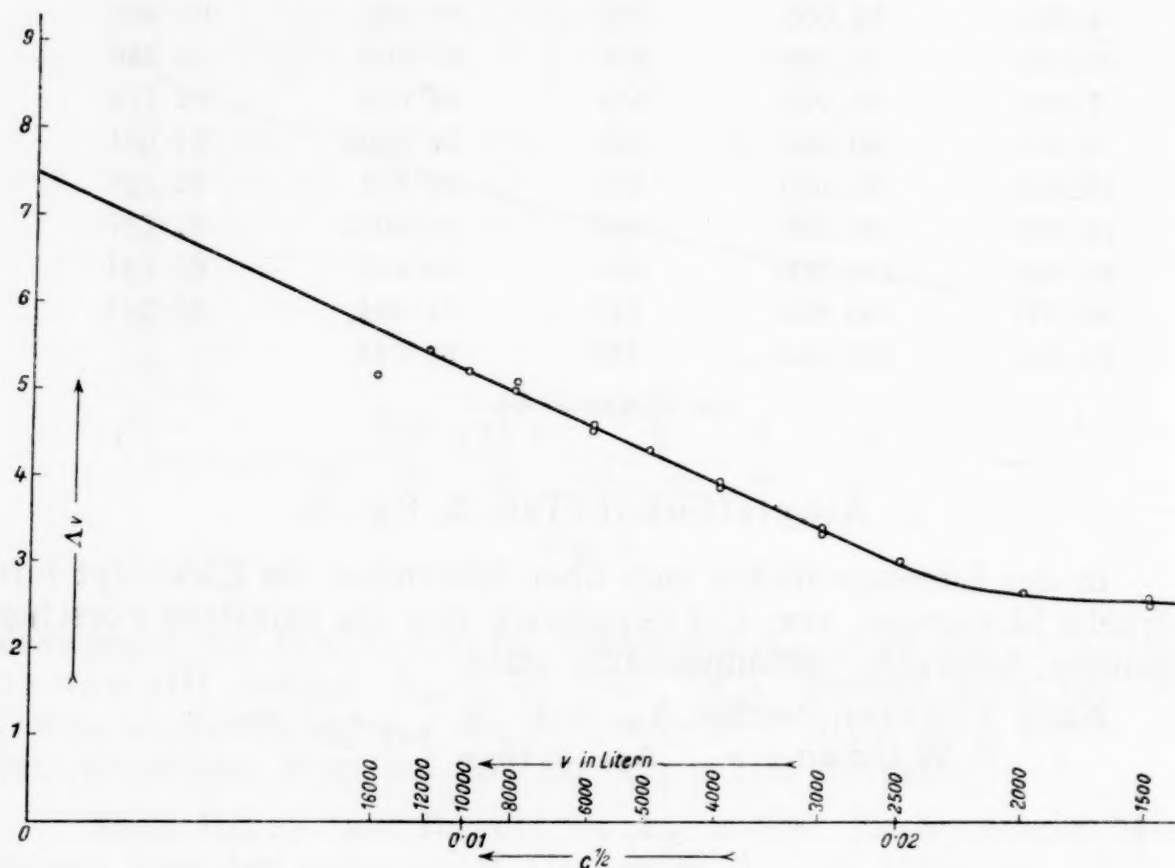


Fig. 5.

Tabelle 3.

Isoamylalkohol ($n_{25} = 1.273 \cdot 10^{-7}$).

I. Meßreihe.

v	W	B	Δv	Δ_{∞} ber.
1.500	200.000	460	2.525	
2.000	200.000	506	2.6618	
2.500	220.000	504	2.970	6.5137
3.000	240.000	507	3.2787	
4.000	250.000	491	3.8864	7.784
5.000	300.000	505	4.205	6.527
5.000	350.000	520	4.524	8.486
6.000	300.000	482	4.535	7.6469
8.000	350.000	480	4.9888	
10.000	400.000	473	5.167	6.676
12.000	450.000	480	5.487	11.952

(Zu Tabelle 3.)

II. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
1.500	140.000	476	2·5791	
2.000	200.000	505	2·6504	
2.500	220.000	505	3·183	5·3405
3.000	190.000	455	3·3714	5·7828
4.000	250.000	488	3·828	7·956
5.000	300.000	508	4·2635	6·766
6.000	350.000	518	4·4820	6·766
8.000	350.000	485	5·1063	9·14
10.000	400.000	475	5·167	5·682
12.000	450.000	478	5·4264	8·0203
16.000	450.000	415	0·1456	

 Λ_∞ im Mittel: = 7·5.

3. Isoamylalkohol (Tab. 3, Fig. 5).

Wegen der niederen Dielektrizitätskonstante (5·4, Drude, 15·9 nach Walden) war vorauszusehen, daß der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit ziemlich niedrig sein wird und daß die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes erst für hohe Verdünnungen zu erwarten war. Diesbezügliche Literatur war keine aufzufinden. Die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes beginnt bei $v = 2500$, der Grenzwert liegt bei 7·5.

Tabelle 4.

Allylalkohol ($\kappa_{25} = 3·825 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
500	3.500	497	41.255	50·065
1.000	6.000	498	43·842	51·008
2.000	10.400	492	54·938	51·167
4.000	19.000	508	47·50	50·325
8.000	29.000	498	48·290	

II. Meßreihe.

800	5.000	500	43·0712	48·791
1.300	7.400	495	44·691	51·479
1.600	9.000	500	45·3728	51·028
2.600	13.000	495	46·592	49·041
3.200	16.000	506	46·819	51·244
6.000	24.000	496	48·028	

 Λ_∞ im Mittel: = 50·5.

4. Allylkohol (Tab. 4, Fig. 6).

DK $21^\circ = 20.6$ (Drude). Mit Silbernitrat wurden bisher keine Messungen vorgenommen. In dem gemessenen Verdünnungsgebiet

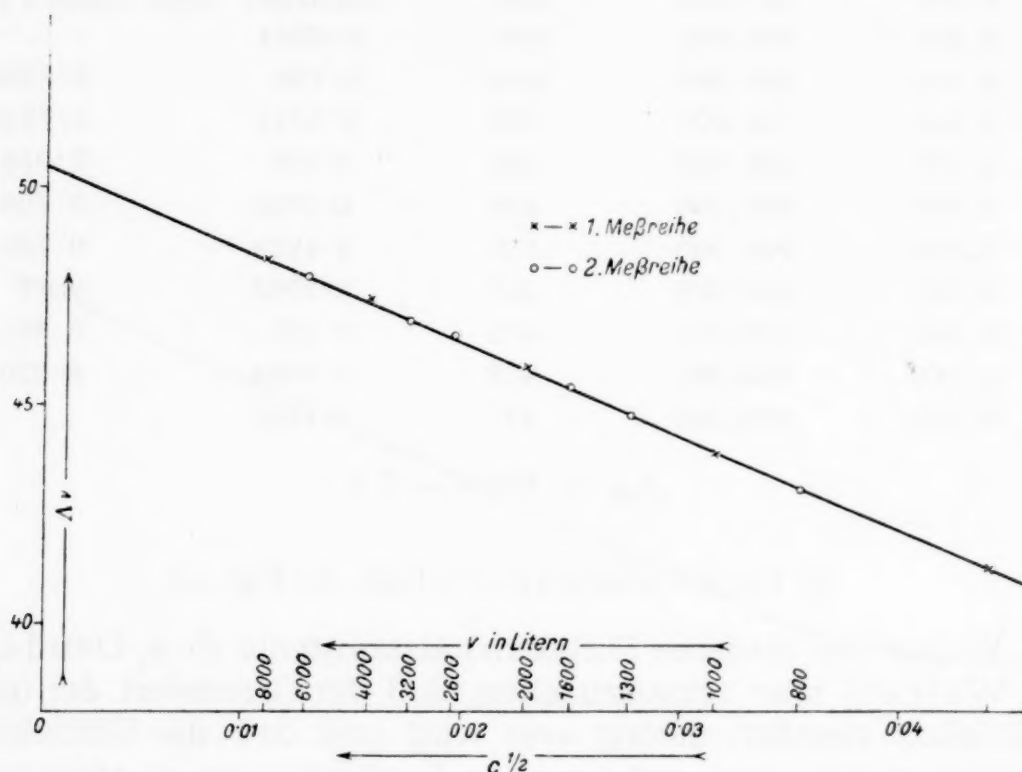


Fig. 6.

gilt das Quadratwurzelgesetz in geradezu idealer Weise. Der Grenzwert liegt bei 50.5 .

Unterhalb der Verdünnung 500 konnten wegen der geringen Löslichkeit des Silbernitrats keine Messungen ausgeführt werden.

Tabelle 5.

Aceton ($\kappa_{25} = 9.8794 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
1.000	13.000	509	21.717	
2.000	17.000	488	29.952	
4.000	26.000	506	40.920	
6.000	30.000	502	51.4818	
8.000	31.000	495	64.128	
10.000	34.000	505	75.563	
12.000	36.000	508	86.1468	226.87
14.000	36.000	510	101.428	380.66
16.000	36.000	515	118.584	323.43
18.000	36.000	510	130.4082	

(Zu Tabelle 5.)

II. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
10.000	34.000	503	74·877	
12.000	36.000	507	85·764	236·08
14.000	36.000	511	101·8836	307·84
16.000	40.000	535	115·248	419·56
18.000	40.000	540	132·622	292·699
20.000	40.000	530	140·796	293·48
22.000	40.000	520	147·939	271·15
25.000	40.000	505	156·868	
30.000	40.000	480	167·475	384·55
40.000	50.000	509	196·608	296·29
50.000	50.000	477	212·295	345·13
60.000	50.000	455	225·978	291·78
80.000	70.000	495	240·000	485·99

Λ_∞ im Mittel: = 317.

5. Aceton (Tab. 5, Fig. 7).

Das Dissoziationsvermögen des Aceton ist relativ gering. Die Dielektrizitätskonstante beträgt 20·7 (Drude). Deshalb rückt der

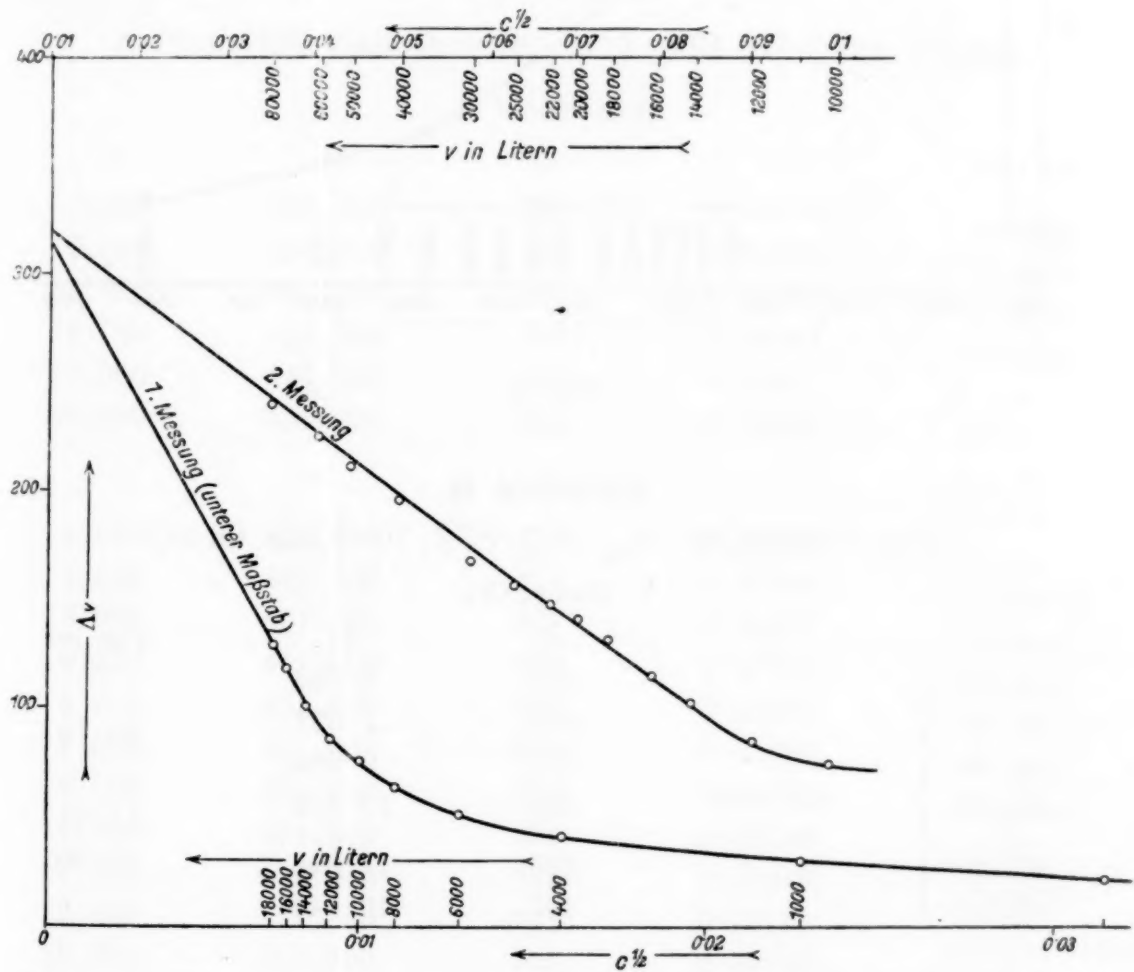


Fig. 7.

Gültigkeitsbereich des Quadratwurzelgesetzes in Gebiete hoher Verdünnungen, und zwar von $v = 14.000$ aufwärts. Der Grenzwert liegt auffallend hoch, und zwar bei 317. Lewis¹ fand den Grenzwert bei 150. Doch muß dieser Wert sehr hypothetisch sein, da Lewis nur bis zu $v = 2000$ gemessen hat. Nach Lemme² muß der Wert höher sein als 235.

6. Epichlorhydrin (Tab. 6, Fig. 8).

DK 22·6 (Walden). Silbernitrat ist in diesem Medium äußerst schwer löslich (1 Mol in 4000 Liter). Die Lösung nahm eine gelbliche Farbe an. Sein Dissoziationsvermögen ist ziemlich gering. Erst ab $v = 16.000$ zeigt sich der lineare Anstieg, welcher einem Grenzwert bei 18 zustrebt. Bezügliche Literaturangaben sind nicht auffindbar.

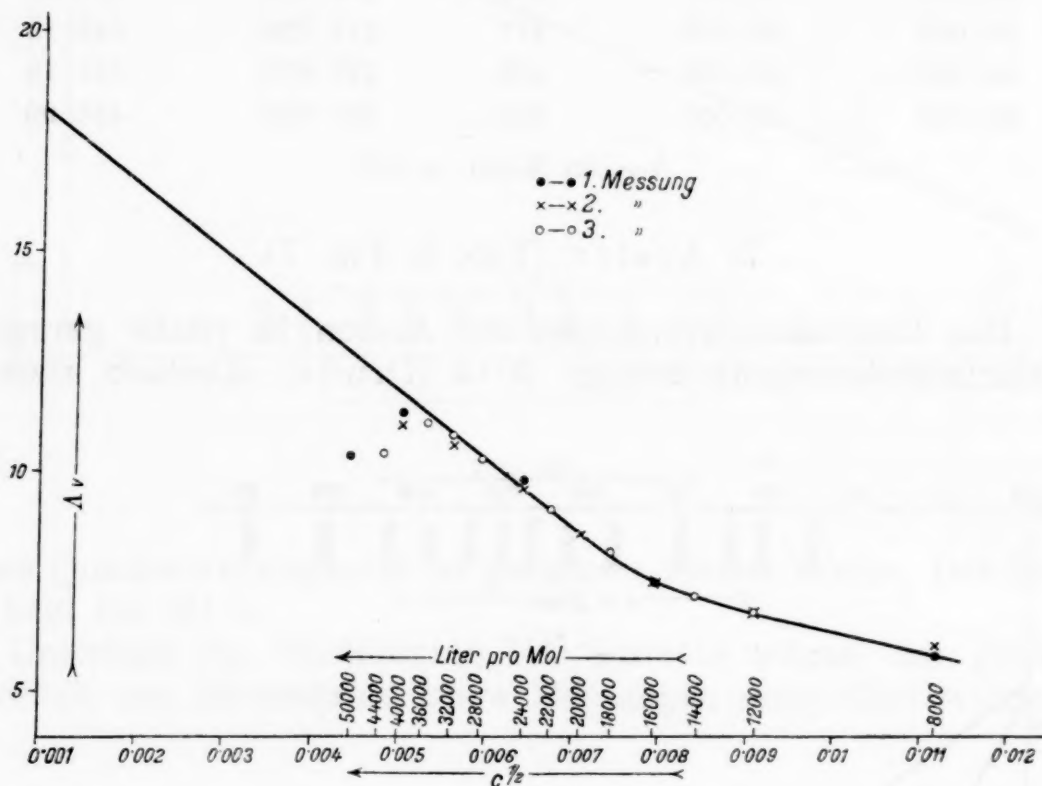


Fig. 8.

Tabelle 6.

Epichlorhydrin ($\kappa_{25} = 2 \cdot 872 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	V_∞ ber.
8.000	451.000	460	5.784	23.72
16.000		390	7.532	
24.000		372	9.9640	
32.000		340	10.752	11.21
40.000		325	11.348	19.90
50.000		295	10.444	

¹ Am. chem. Soc., 99, 2140, 1911.

² Aceton als Lösungsmittel, Lemme, 1897, p. 30.

(Zu Tabelle 6.)

II. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
8.000	451.000	470	6.144	18.276
12.000		420	6.856	
16.000		390	7.533	
20.000		378	8.666	26.354
24.000		367	9.606	
32.000		342	10.530	14.365
40.000		322	11.034	

III. Meßreihe.

12.000	451.000	470	6.856	14.955
14.000		405	7.328	
18.000		386	8.246	
22.000		372	9.132	17.738
28.000		355	10.234	
36.000		332	10.9846	18.910
44.000		306	10.375	

 Λ_∞ im Mittel: = 18.

Tabelle 7.

 α -Phenyläthylalkohol ($\kappa_{25} = 2.963 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
7.000	451.000	245	0.61915	0.8538
9.000	451.000	237	0.64782	
12.000	451.000	230	0.69396	1.2053
16.000	451.000	224	0.73562	0.8751
20.000	451.000	220	0.7622	0.9886
26.000	451.000	215	0.75918	

II. Meßreihe.

2.000	451.000	278	0.32046	0.70963
2.500	451.000	274	0.37793	
3.000	451.000	267	0.40677	1.0046
3.800	451.000	262	0.47344	1.0056
5.000	451.000	255	0.54880	1.1008
7.000	451.000	246	0.63399	0.7423
9.000	451.000	237	0.64782	1.2053
12.000	451.000	230	0.69396	0.6715
16.000	451.000	223	0.70416	
18.000	451.000	221	0.72198	1.0326
26.000	451.000	215	0.74022	

 Λ_∞ im Mittel: = 0.95.

7. α -Phenyläthylalkohol (Tab. 7, Fig. 9).

In diesem Medium wurden unseres Wissens noch keine Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen. Das Gebiet der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes beginnt bei $v = 2500$, der errechnete Grenzwert des molaren Leitvermögens Λ_{∞} betrug im Mittel 0.95 .

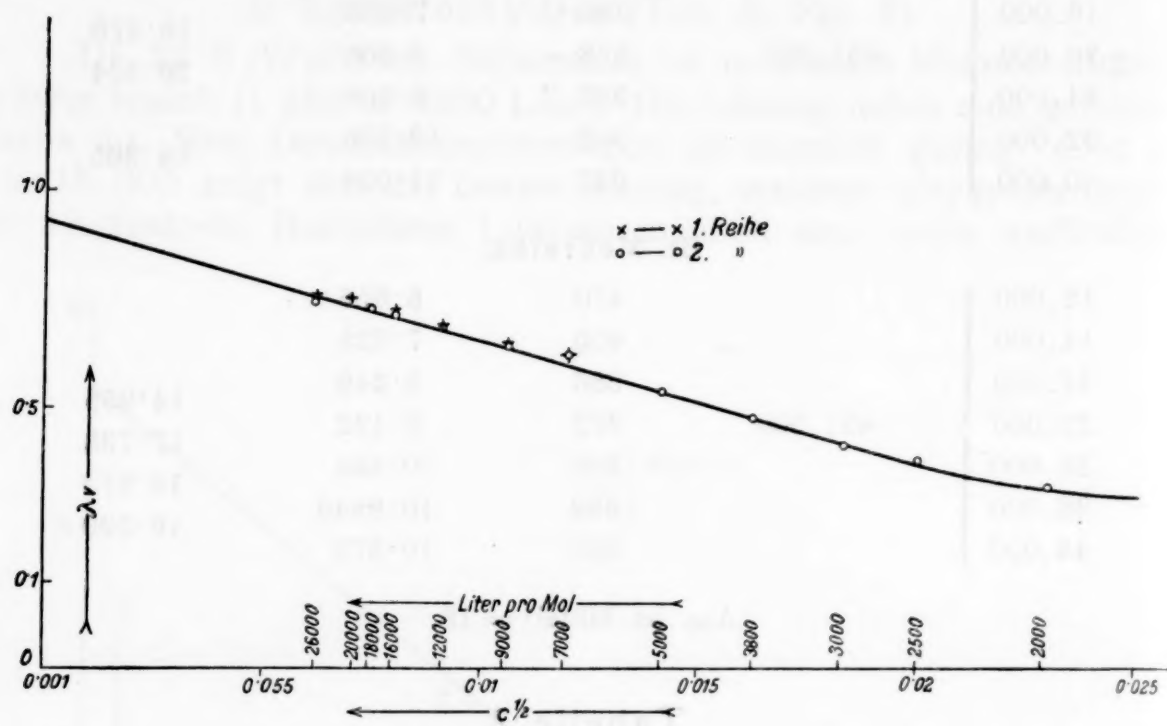


Fig. 9.

Tabelle 8.

Anilin ($\kappa_{25} = 2.194 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_{∞} ber.
2.000	350.000	945	1.1960	2.4521
3.000	400.000	490	1.4492	2.0955
4.000	450.000	485	1.5357	1.799
6.000	450.000	430	1.5835	3.0841
8.000	450.000	408	1.7851	0.8220
10.000	450.000	377	1.6834	3.3934
14.000	450.000	350	1.8752	3.2356
20.000	450.000	336	2.0966	2.1937
30.000	450.000	312	2.1150	
50.000	450.000	305	3.0555	

II. Meßreihe.

2.000	350.000	496	1.1823	2.3078
4.000	450.000	484	1.5263	2.2674
8.000	450.000	405	1.7333	2.3913
16.000	450.000	350	1.9099	2.865
32.000	450.000	310	2.1709	

Λ_{∞} im Mittel: $= 2.4$.

8. Anilin (Tab. 8, Fig. 10).

DK = 7·14 (Drude), 7·32 (Turner). In diesem Solvens sind ebenfalls von Sachanov (l. c.) mit Silbernitrat in geringen Verdünnungen Messungen zur Untersuchung der Minimabildung unternommen worden. Entsprechende Messungen hat Pearce¹ ausgeführt und die Minimabildung bestätigt. Die höchste gemessene Verdünnung war jedoch nur $v = 200$. Der lineare Anstieg beginnt bei $v = 2000$, der Grenzwert liegt im Mittel bei 2·4.

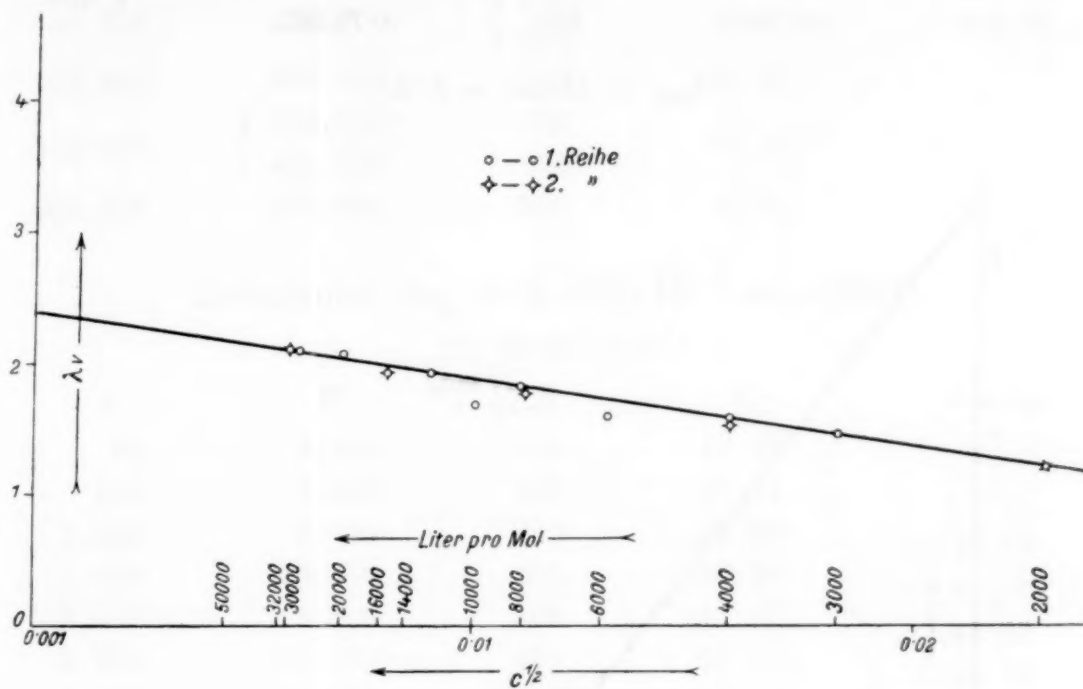


Fig. 10.

9. *m*-Kresol (Tab. 9, Fig. 11).

DK 17° = 10·3 (Löwe). Der lineare Anstieg beginnt bei $v = 8000$, der Grenzwert beträgt im Mittel 5·3.

Tabelle 9.

m-Kresol ($\alpha_{25} = 2 \cdot 963 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
3.000	451.000	335	0·90288	
4.000	451.000	325	1·0988	
5.000	451.000	315	1·24515	
6.000	451.000	310	1·41816	
8.000	451.000	304	1·7736	4·363
10.000	451.000	297	2·047	5·817
14.000	451.000	290	2·63130	5·942
24.000	451.000	270	3·4128	5·577
48.000	451.000	243	4·0469	

¹ Journ. Phys. Chem., 19, 14, 1925.

(Zu Tabelle 9.)

II. Meßreihe.

ν	W	B	Λ_ν	Λ_∞ ber.
8.000	451.000	304	1.7736	4.481
10.000	451.000	298	2.0709	5.173
13.000	451.000	287	2.45222	5.132
16.000	451.000	283	2.74426	6.629
20.000	451.000	276	3.1148	4.456
35.000	451.000	254	3.76285	

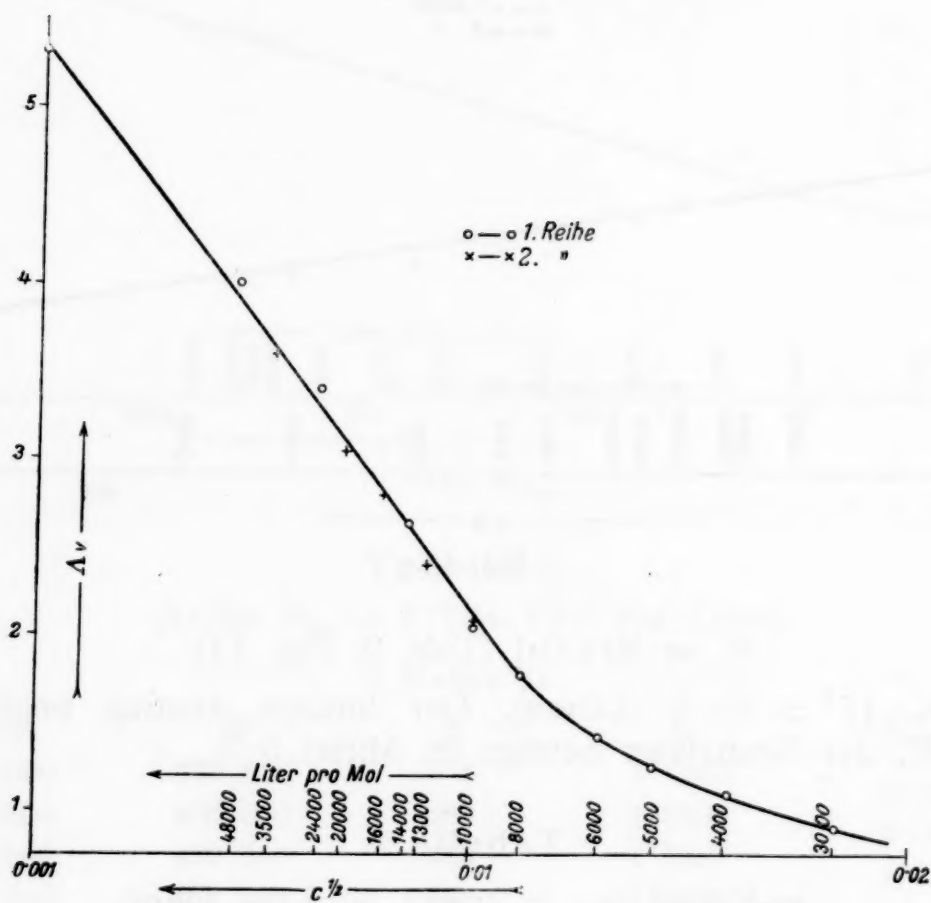
 Λ_∞ im Mittel: $= 5.3.$ 

Fig. 11.

Tabelle 10.

Benzonitril ($\kappa_{25} = 5.187 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

ν	W	B	Λ_ν	Λ_∞ ber.
50	1.700	505	6.46	
100	2.200	497	9.65	
200	3.000	495	14.02	
400	4.700	497	17.95	
800	8.000	512	22.14	
1.600	13.000	503	26.07	

(Zu Tabelle 10.)

II. Meßreihe

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
3.200	23.000	520	29.91	37.79
6.400	40.000	507	32.23	
12.800	70.000	498	32.54	
25.600	120.000	{ 503 492	32.31	28.9
51.200	220.000	{ 528 520	28.9	
102.400	320.000	525	23.27	
204.800	{ 370.000 400.000	503 525	15.10	8.59
405.600	400.000	500	8.59	

Benzonitril ($\kappa_{25} = 3.452 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

III. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
80	2.200	520	13.28	43.08
800	8.000	502	21.51	
1.000	9.000	493	22.99	
1.600	13.000	505	27.20	31.73
2.000	15.000	498	27.67	43.38
3.200	21.000	495	31.17	46.18
4.000	24.000	487	32.79	28.55
6.400	40.000	498	31.1	63.14
8.000	43.000	486	35.23	28.51
12.800	70.000	490	28.51	

IV. Meßreihe.

800	8.000	508	21.58	39.43
1.000	9.000	498	23.46	40.94
1.600	13.000	510	27.11	45.06
2.000	15.000	508	29.04	40.46
3.200	21.000	497	31.42	46.94
4.000	24.000	489	33.06	40.56
6.400	40.000	516	34.63	51.87
8.000	43.000	494	36.45	28.9
12.800	70.000	510	34.39	

 Λ_∞ im Mittel: = 41.

10. Benzonitril (Tab. 10, Fig. 12).

DK 26.0 (Drude, Schlundt). In größeren Konzentrationen hat Lincoln¹ die Leitfähigkeiten von Silbernitrat gemessen. Neuere

¹ Lincoln, Journ. Phys. Chem., 3, 496, 1899.

Arbeiten liegen nicht vor. Unsere Messungen reichen von der Konzentration $v = 50$ bis 405.600 Liter pro Mol. Das Gebiet, in dem das Leitvermögen nach dem Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetz linear ansteigt, beginnt bei $v = 800$, der Grenzwert liegt bei 41.

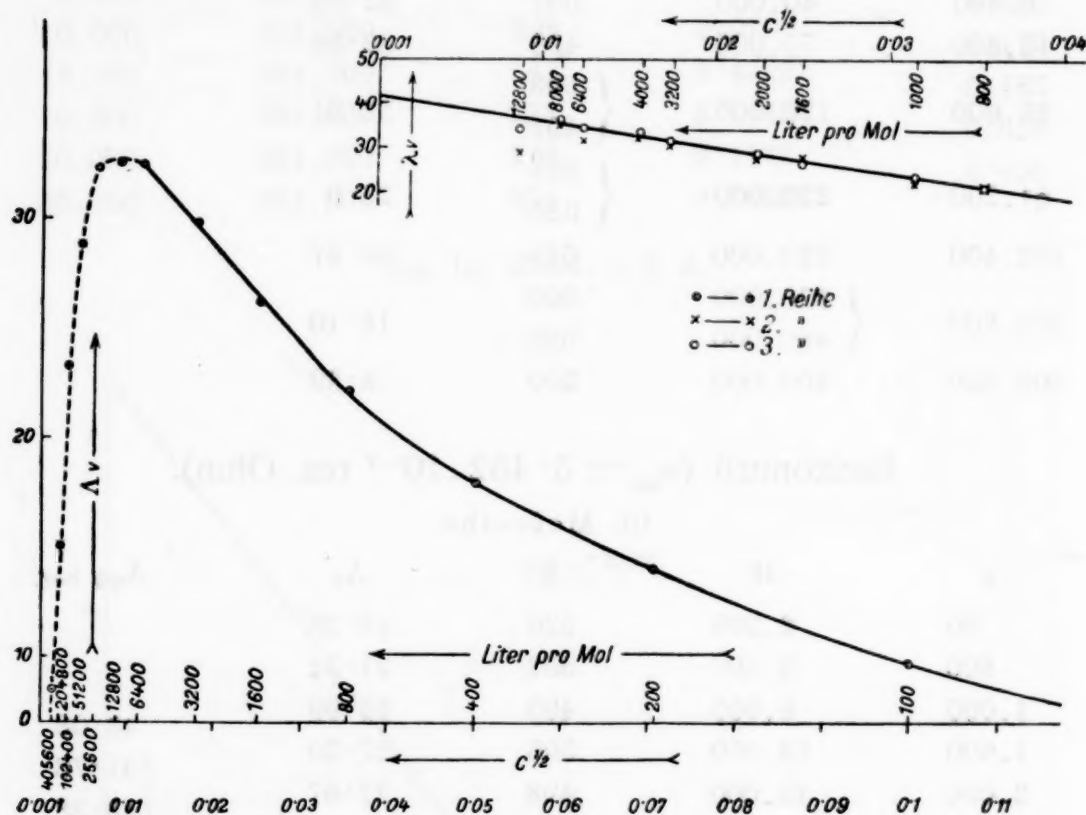


Fig. 12.

Tabelle 11.

Pyridin ($\kappa_{25} = 1.616 \cdot 10^{-7}$) rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_{∞} ber.
10	100	445	22.659	
20	200	450	14.584	
40	400	485	26.605	
80	800	510	29.402	
160	1.400	513	33.997	
320	2.300	505	40.061	

II. Meßreihe.

640	4.000	500	45.112	
1.280	7.000	500	51.457	
2.560	12.000	490	57.508	74.92
3.500	16.000	495	60.029	77.137
4.500	21.000	509	62.046	81.881
6.000	25.000	491	64.464	76.125
8.000	31.000	480	66.022	65.341
12.000	51.000	505	65.901	88.84
24.000	91.000	495	72.667	

(Zu Tabelle 11.)

III. Meßreihe.

ν	W	B	Λ_ν	Λ_∞ ber.
10	100	440	22·206	
20	200	470	15·808	
40	400	483	26·64	
640	4.000	498	44·75	
900	5.000	495	49·714	
1.280	7.000	498	51·041	
1.800	9.000	494	54·893	
2.200	10.000	475	55·893	78·094
2.560	12.000	490	57·509	73·258
3.500	16.000	494	59·794	70·490
4.500	21.000	507	61·650	80·664
6.000	25.000	490	64·20	77·803
8.000	31.000	480	66·022	
12.000	51.000	507	66·456	

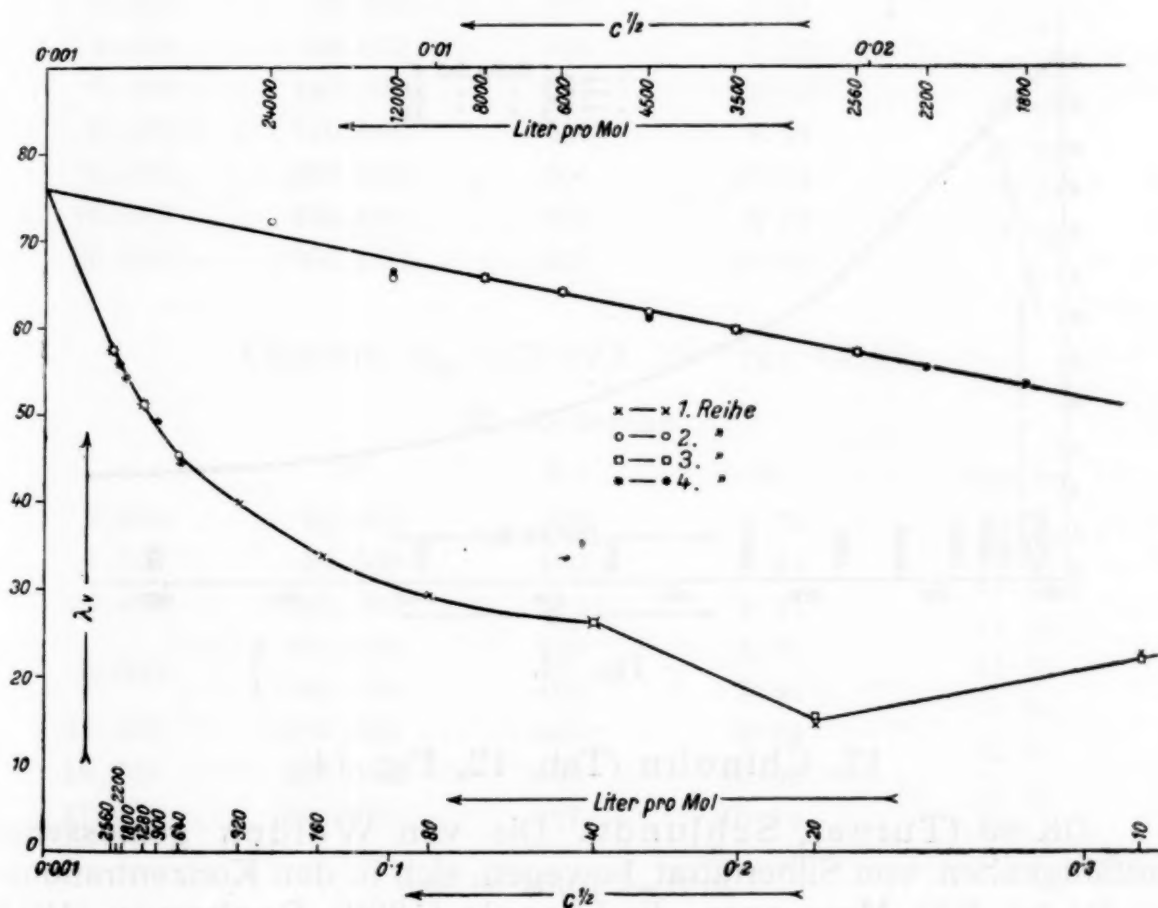
 Λ_∞ im Mittel: = 75·9.

Fig. 13.

11. Pyridin (Tab. 11, Fig. 13).

DK 12·4 (Schlundt). Mit Silbernitrat sind Leitfähigkeitsmessungen von Sachanov¹ von $\nu = 0·57$ bis 175·7 vorgenommen

¹ Dissert. Odessa 1916.

worden. Unter Berücksichtigung der Viskosität konnte er in mittleren Gebieten bei $\nu = 15 \cdot 47$ ein deutliches Minimum der Leitfähigkeitskurve nachweisen. Unsere von $\nu = 10$ bis 24.000 sich erstreckenden Messungen zeigen ebenfalls annähernd im selben Gebiete eine Depression der Leitfähigkeit. Von der Konzentration $\nu = 1800$ angefangen, gilt das Quadratwurzelgesetz. Die errechneten Grenzwerte ergeben im Mittel $75 \cdot 9$. Im übrigen muß Pyridin als das schwierigst zu behandelnde von allen verwendeten Lösungsmitteln bezeichnet werden, weil schon sehr geringe Unterschiede in der Eigenleitfähigkeit die Ergebnisse stark verändern, weshalb die extrapolierte Grenzleitfähigkeit als nicht ganz sicher gelten kann.

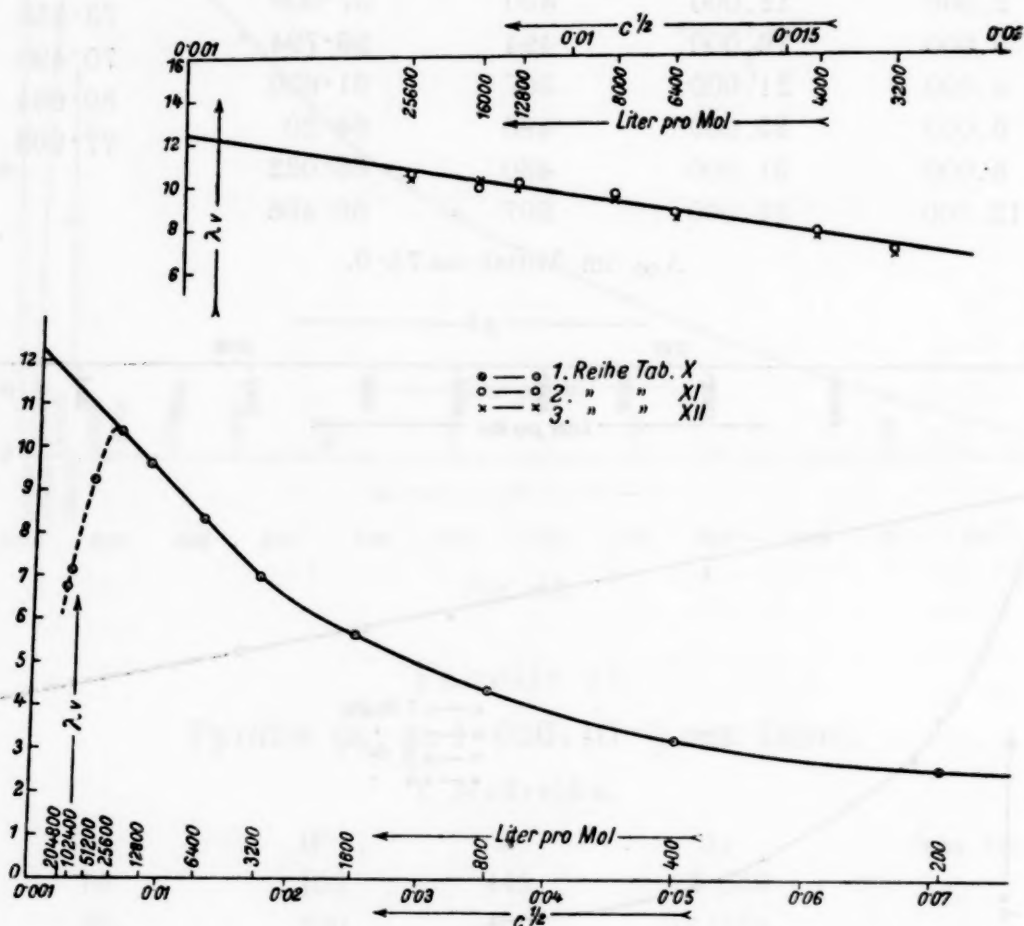


Fig. 14.

12. Chinolin (Tab. 12, Fig. 14).

DK 89 (Turner, Schlundt). Die von Walden gemessenen Leitfähigkeiten von Silbernitrat bewegen sich in den Konzentrationen $\nu = 50$ bis 800. Messungen, die Lincoln (1899), Sachanov (1913) und Pearce (1915) mit Silbernitrat in Chinolin in großen Konzentrationen von etwa $\nu = 2$ bis 130 Mol im Liter ausführten, zeigten eine Minimabildung bei einer Konzentration $\nu = 35$. Unsere Messungen erstrecken sich in den verdünnten Gebieten $\nu = 200$ bis 204.800. Im Gebiete von $\nu = 3200$ beginnt der lineare Anstieg. Von $\nu = 25.000$ an zeigen die Messungen konstante Abweichungen der Leitfähigkeitswerte nach abwärts. Der mittlere Grenzwert beträgt $12 \cdot 2$.

Tabelle 12.

Chinolin ($\kappa_{25} = 3.008 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
200	18.000	518	2.52	
400	25.000	492	3.22	
800	37.000	495	4.34	
1.600	57.000	503	5.66	
3.200	90.000	508	6.97	11.68
6.400	140.000	510	8.35	12.88
12.800	200.000	493	9.59	13.04
25.600	300.000	495	10.36	
51.200	400.000	475	9.31	
102.400	450.000	435	7.03	
204.800	450.000	410	6.78	

II. Meßreihe.

3.200	90.000	503	6.91	15.43
4.000	96.000	498	7.72	6.19
6.400	140.000	517	8.65	15.93
8.000	140.000	490	9.44	12.23
12.800	200.000	501	10.04	7.91
16.000	230.000	503	9.79	11.86
25.600	300.000	500	10.48	

Chinolin ($\kappa_{25} = 3.073 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

III. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
3.200	90.000	500	6.70	14.56
4.000	96.000	493	7.53	11.26
6.400	140.000	510	8.31	11.15
8.000	150.000	490	8.61	11.53
	140.000	468	8.40	14.24
12.800	200.000	498	9.78	12.52
16.000	230.000	496	10.07	10.24
27.600	300.000	497	10.34	

 Λ_∞ im Mittel: = 12.2.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Als auffallendstes Ergebnis ist die Gültigkeit des Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetzes zu verzeichnen, welches in den höchsten Verdünnungen bei allen Lösungsmitteln deutlich hervortritt. Es ist wahrscheinlich anzunehmen, daß diese Gesetzmäßigkeit die Leitfähigkeitswerte bis zur Konzentration Null bestimmt, aus welchem

Grunde auch die graphische und rechnerische Extrapolation nach diesem Gesetz gerechtfertigt erscheint.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern hiermit eine bemerkenswerte Bestätigung der neuen Theorie der Elektrolyte von Debye und Hückel,¹ aus welcher sich als Grenzgesetz für höhere Verdünnungen, eben das Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz ergibt. Die Debye-Hückel'sche Theorie scheint sich mithin auch für nichtwässrige Lösungen vorteilhaft anwenden zu lassen.

Zum Schlusse sei uns gestattet, dem Vorstande des hiesigen Instituts für physikalische und theoretische Chemie, Herrn Professor Dr. R. Kremann, für die Beistellung der zu den Messungen nötigen Apparate und Geräte, sowie Herrn Dr. Blumenwitz, Assistent an der Lehrkanzel für Physik der Grazer Technischen Hochschule, für die leihweise Überlassung von Kondensatoren, wie für wertvolle Ratschläge beim Arbeiten mit Elektronenröhren unseren besten Dank zu sagen.

¹ Zeitschr. f. Phys., 24, 380, 1923.

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole

III. Mitteilung¹

Von

Jakob Pollak und Erich Gebauer-Fülneegg

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1926)

Im Verlaufe der Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole wurde bereits das Verhalten des Phenols, der drei isomeren Kresole, sowie dasjenige des Resorcins studiert. In vorliegender Mitteilung soll über die Ergebnisse der Behandlung von Brenzkatechin, Hydrochinon und Salicylsäure mit der genannten Säure berichtet werden, wobei in erster Reihe diejenigen Derivate untersucht wurden, welche für die Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure charakteristisch sind.

In der Literatur finden sich noch keine Angaben über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf freies Brenzkatechin vor. Bei der Sulfurierung mit Schwefelsäure erhielt Cousin² aus Brenzkatechin eine Monosulfosäure, beziehungsweise bei der Einwirkung einer 30% Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure die Disulfosäure. Erstere konnte C. Gentsch³ mit der bereits von Barth und M. v. Schmidt⁴ durch Erhitzen von phenoldisulfosaurem Natrium mit überschüssigem Kalihydrat erhaltenen Säure identifizieren. Ferner sind bereits die Kaliumsalze der Brenzkatechinmono- und dischwefelsäure, welche Baumann⁵ durch Einwirkung von Kaliumpyrosulfat auf Brenzkatechin erhalten hatte, sowie ein neutraler Schwefligsäureester des Brenzkatechins, den Anschütz⁶ bei der Einwirkung von Thionylchlorid isolieren konnte, bekannt. Mit Chlorsulfonsäure wurde bisher lediglich das Guajacol behandelt, wobei Lumière und Perrin⁷ zunächst Guajacolschwefelsäure erhielten, die dann in eine Guajacolmonosulfosäure umgewandelt werden konnte, die offenbar mit der von F. Tiemann und P. Koppe⁸ dargestellten identisch sein dürfte.

¹ Frühere Mitteilungen siehe M. f. Ch., 46, 383 und 499 (1925).

² Ann. d. Chim. et Phys. (VII), 13, 508 (1898); Bl. (3), 11, 103 (1894).

³ B. 43, 2018 (1910).

⁴ B. 12, 1260 (1879).

⁵ B. 11, 1913 (1873).

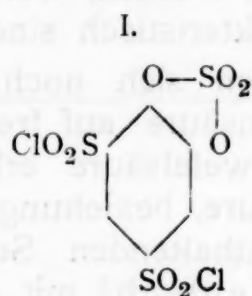
⁶ B. 27, 2752 (1894).

⁷ Bl. (3), 29, 1228 (1903).

⁸ B. 14, 2019 (1881).

Das Kaliumsalz der Guajacolschwefelsäure hatten die letztgenannten Autoren ebenfalls bereits dargestellt, und zwar durch Behandeln des Guajacols mit Kaliumpyrosulfat.

Die nachstehenden mit Brenzkatechin ausgeführten Versuche ergaben nun in der Hauptsache zwei Verbindungen, und zwar das Disulfochlorid des freien Brenzkatechins und das Disulfochlorid des an beiden Hydroxylgruppen durch denselben Schwefelsäurerest veresterten Brenzkatechins. Dem ersteren analoge Körper (Sulfochloride der freien Phenole) waren bei sämtlichen bisher behandelten Phenolen erhalten worden, während die zweite Verbindung, deren Analoga bei den anderen Phenolen nicht beobachtet werden konnten, für die Orthoständigkeit der zwei reaktionsfähigen Hydroxylgruppen charakteristisch erscheint. Daß die Chlorsulfonsäure auch mit den Hydroxylgruppen in Reaktion treten kann, wurde bereits beim *m*-Kresol gezeigt.¹ Während jedoch in dem erwähnten Falle der neutrale Ester durch Bindung von 2 Kresylresten entsteht, bildete sich beim Brenzkatechin infolge der Orthoständigkeit der Hydroxylgruppen aus einer Molekel Brenzkatechindisulfochlorid durch Hinzutreten einer weiteren Molekel Chlorsulfonsäure der neutrale Schwefelsäureester des Brenzkatechindisulfochlorids (I).



Zur Charakterisierung dieser Verbindung wurde sie in das Anilid, beziehungsweise in das Methylanilid übergeführt. Letzteres erwies sich in Übereinstimmung mit der angenommenen Formel als durch Diazomethan nicht angreifbar.

Ein Monosulfochlorid konnte beim Brenzkatechin analog wie bei den andern isomeren Dioxybenzolen nicht erhalten werden.

Die im Verlauf der Versuche erhaltenen Brenzkatechinsulfosäuren, die für die Chlorsulfonsäureeinwirkung nicht charakteristisch sind, wurden nur in dem Falle genauer untersucht, wo durch ihre Untersuchung ein Einblick in die bei verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedenartige Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure möglich schien.

Bei der experimentellen Aufarbeitung erwies sich auch hier, und zwar speziell bei der Darstellung des Brenzkatechindisulfochlorids, ähnlich wie dies zuerst beim Phenol und den drei Kresolen konstatiert wurde,² das Ausgießen des Reaktionsproduktes in kon-

¹ M. f. Ch., 46, 383 (1925).

² M. f. Ch., 46, 383 (1925).

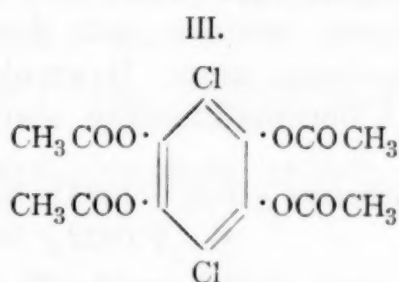
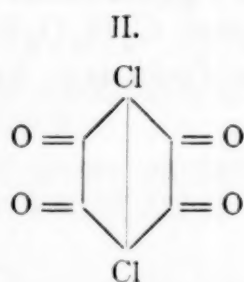
zentrierte Salzsäure statt in Wasser, zwecks Vermeidung einer Verseifung als notwendig.

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Hydrochinon wurde die auffällige Beobachtung gemacht, daß bei diesem Dioxymbenzol, im Gegensatz zu den bisher untersuchten Phenolen, keine Sulfochloride erhalten werden konnten. Es wurden vielmehr von wasserunlöslichen Stoffen nur solche gefaßt, deren Entstehung auf eine oxydierend-chlorierende, beziehungsweise chlorierende Wirkung der Chlorsulfonsäure zurückzuführen war. Ein derartiger Reaktionsverlauf wurde bereits im Falle des Resorcins¹ beobachtet.

Bei der gelinden Einwirkung der Chlorsulfonsäure entstanden nämlich offenbar nur Sulfosäuren, während bei energischerer Einwirkung der Säure — neben größeren Mengen von Pentachlorphenol — Chloranil erhalten wurde. Außer diesen beiden Derivaten konnte bei dieser Reaktion noch ein dritter Körper in sehr kleiner Menge beobachtet werden, der rot gefärbt war und im Verlauf der Untersuchung als *p*-Dichlordichinoyl erkannt wurde.

Zur Identifizierung des Chloranils diente neben dessen physikalischen Konstanten die charakteristische Umwandlung in chloranilsaures Kalium, während das Vorliegen von Pentachlorphenol durch Analyse und Schmelzpunkt sowie Darstellung seines Methyläthers² erwiesen wurde.

Die als *p*-Dichlordichinoyl angesprochene Verbindung (II.) ließ sich in Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution mit Acetylchlorid nicht acetylieren. Sie konnte aber durch reduzierende Acetylierung in die bereits von Graebe bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrochloranilsäure erhaltene Tetraacetylhydrochloranilsäure vom Schmelzpunkt 235°³ (III) übergeführt werden.



Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Salicylsäure konnte unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen lediglich ein Mono-, beziehungsweise ein Disulfochlorid der Salicylsäure gefaßt werden. Erstere Verbindung wurde bereits im D. R. P. Nr. 264.786 der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co.⁴ ferner auch von Jessie Stewart⁵ beschrieben. Nach den Angaben des Patentes erfolgt die

¹ M. f. Ch. 46, 503 (1925).

² A. Weber und N. Wolff, B. 18, 336 (1885).

³ Graebe, A. 146, 34 (1868).

⁴ Frdl. XI. 214.

⁵ Journ. Chem. Soc., 121, 2559 (1922).

Darstellung bei 30 bis 40°, während Jessie Stewart durch eine Stunde auf 75° erhitzt. Wir konnten beobachten, daß das Monosulfochlorid bereits bei Zimmertemperatur entsteht, wobei die von Stewart angegebene Ausbeute von 60% der Theorie erzielt wurde. Die auch von genanntem Autor beobachtete leichte Verseifbarkeit des Salicylsäuremonosulfochlorides konnte durch das bereits wiederholt mit Vorteil verwendete Ausgießen in konzentrierter Salzsäure vermieden werden. Wurde die Einwirkung der Chlorsulfonsäure bei 130 bis 140° vorgenommen, so entstand das Salicylsäuredisulfochlorid. Bei weiterer Variation der Versuchsbedingungen gelang es bisher nicht, andere wasserunlösliche Produkte zu erhalten. Bei der Wechselwirkung von einem Mol Salicylsäure und einem Mol chlorsulfonsaurem Natrium trat erst bei 200° Reaktion ein, wobei nur Phenol gefaßt werden konnte.

Versuchsteil.

I. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Brenzkatechin.¹

Beim Hinzufügen von 5 g Brenzkatechin zu 50 g Chlorsulfonsäure begann sich im Kolben nach 24stündigem Stehen eine krystallinische Masse abzuscheiden, welche offenbar aus Brenzkatechindisulfosäure bestand. Nach dem Auflösen derselben in Wasser und Eindunsten im Vakuum unter jeweiligem Ersatz des verdampften Wassers, bis im Destillate keine Cl-Ionen nachweisbar waren, wurde die Brenzkatechinsulfosäure in das Bariumsalz übergeführt. Die im Vakuum sich abscheidenden Krystalle wurden durch Umkrystallisation aus 50prozentigem Alkohol gereinigt. Die Bariumbestimmungen der bei 100° zur Konstanz gebrachten Substanz gaben Werte, welche mit den für die Formel $C_6H_4O_8S_2Ba$ eines Bariumsalzes einer Brenzkatechindisulfosäure berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1897 g Substanz gaben 0·1084 g $BaSO_4$;

0·1618 g » » 0·0922 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_6H_4O_8S_2Ba$: Ba 33·88%;

gef.: Ba 33·62, 33·53%.

Durch Einwirkung von 30% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure hatte bereits Cousin² das vorliegende Bariumsalz der Brenzkatechindisulfosäure hergestellt. Er schrieb demselben die Konstitution einer 1,2-Dioxybenzol-3,5-disulfosäure (1,2-Dioxybenzol-4,6-disulfosäure) zu.

Wurden 5 g Brenzkatechin in 50 g Chlorsulfonsäure eingetragen, das Reaktionsgemisch 1½ Stunden im Ölbad auf 110° erhitzt und

¹ Versuche von Rudolf Pollak.

² Ann. de Chim. et Phys. (VII), 13, 508 (1898); Bl. (3), 11, 103 (1894).

dann, um eine Verseifung zu vermeiden, in konzentrierte Salzsäure gegossen, so schied sich an der Oberfläche eine zähe Masse ab, die durch Abpressen auf einem Tonteller möglichst von der noch anhaftenden Säure befreit werden konnte. (Rohausbeute 7.5 g). Die so erhaltene Substanz wurde wiederholt mit siedendem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, die vereinigten Schwefelkohlenstoffauszüge (900 cm³) auf ungefähr 250 cm³ abdestilliert, worauf beim Stehen nach einiger Zeit Krystalle in Form von Büscheln sich abzuscheiden begannen. Die abgesaugten, etwas gefärbten Krystalle wurden — aus Benzin, worin sie schwer löslich sind, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert — vollständig weiß und zeigten hierauf den konstanten Schmelzpunkt bei 149 bis 150° (unter Zersetzung). Die Ausbeute an reinem Produkt, das mit Eisenchlorid die für zwei orthoständige freie Hydroxylgruppen charakteristische grüne Färbung zeigte, betrug 3 g. Es war in Alkohol, Äther, Aceton leicht löslich, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin und Benzol. Schon in kaltem Wasser löste es sich nach einigen Minuten und zeigte dann deutliche Chlorreaktion, was auf die Anwesenheit leicht verseifbarer Sulfochloridgruppen hinwies. Die Analysen und Verseifungszahlen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_6H_4O_6Cl_2S_2$ eines Brenzkatechindisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1353 g Substanz gaben 0.1173 g CO₂, 0.0189 g H₂O;
 0.1108 g > > 0.0946 g CO₂, 0.0160 g H₂O;
 0.1563 g > > 0.1477 g AgCl, 0.2398 g BaSO₄;
 0.1956 g > > 0.1835 g AgCl, 0.3030 g BaSO₄;
 0.1675 g > verbr. 4.49 cm³ alkohol. KOH (0.48036 n) entspr. 0.1210 g KOH;
 0.1582 g > > 4.36 cm > KOH (0.48036 n) > 0.1175 g KOH.

Ber. für $C_6H_4O_6Cl_2S_2$: C 23.45%; H 1.31%; Cl 23.09%; S 20.89%;
 für 4 KOH 730.8;

gef.: C 23.64, 23.29%; H 1.56, 1.62%; Cl 23.38, 23.21%; S 21.07,
 21.28%; für 4 KOH 722.5, 742.8.

In Übereinstimmung mit der für das früher besprochene Bariumsalz der Brenzkatechindisulfosäure angenommenen Konstitution war die vorliegende Verbindung als 1,2-Dioxybenzol-3,5-disulfochlorid aufzufassen.

Wurden 5 g Brenzkatechin mit der fünfzigfachen Menge Chlorsulfonsäure durch 8 Stunden auf 150° erhitzt, so schied sich beim Eingießen des erkalteten Reaktionsproduktes in konzentrierte Salzsäure ein fester Körper ab. Das nach dem Abpressen nach Möglichkeit getrocknete Produkt (8.2 g) gab, aus Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert, rein weiße prismatische Krystalle vom konst. Schmp. von 143°. Die Substanz ist ähnlich wie das Disulfochlorid des Brenzkatechins in Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform schwer löslich, desgleichen auch

im Gegensatz zum Disulfochlorid in Äther; leicht löslich ist sie nur in Aceton. Gegen längeres Kochen mit Wasser war die Verbindung nicht beständig und zeigte die so erhaltene wässrige Lösung Chlorwasserstoff- und Schwefelsäurereaktion, was auf das Vorhandensein von Sulfochloridgruppen und mit Hydroxyl veresterten Schwefelsäureresten hinweist. Die im Vakuum zur Konstanz gebrachte Substanz ergab Analysenwerte, welche mit den für die Formel $C_6H_2O_8S_3Cl_2$ eines neutralen Schwefelsäureesters des Brenzkatechindisulfochlorids berechneten gut übereinstimmten.

0·1173 g Substanz gaben 0·0826 g CO_2 , 0·0085 g H_2O ;
 0·1204 g > > 0·0861 g CO_2 , 0·0076 g H_2O ;
 0·1293 g > > 0·1011 g AgCl, 0·2427 g $BaSO_4$;
 0·1441 g > > 0·1136 g AgCl, 0·2699 g $BaSO_4$.
 0·1810 g > verbr. 6·01 cm^3 alkohol. KOH (0·4760 n) entspr. 0·1605 g KOH;
 0·1675 g > > 5·69 cm^3 > KOH (0·4760 n) > 0·1520 g KOH;

Ber. für $C_6H_2O_8Cl_2S_3$: C 19·50%; H 0·55%; Cl 19·21%; S 26·06%;
 für 6 KOH 912;

gef.: C 19·20, 19·50%; H 0·81, 0·71%; Cl 19·34, 19·50%; S 25·78,
 25·72%; für 6 KOH 886·9, 907·3.

Die bei der Verseifung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure quantitativ verlaufende Abspaltung eines Schwefelsäurerestes bewies, daß eine Schwefelsäuregruppe esterartig gebunden war.

0·1491 g Substanz gaben 0·0961 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_6H_2O_4Cl_2S_2 (O_2SO_2)$: S 8·69%;

gef.: S 8·85%.

Zur Darstellung des Anilids wurden 3 g des neutralen Schwefelsäureesters des Brenzkatechindisulfochlorids in möglichst wenig Aceton gelöst und mit 6 Mol Anilin in acetonischer Lösung tropfenweise versetzt, wobei sofort unter schwacher Erwärmung ein Gemisch von Anilid und Anilinchlorhydrat als bräunlicher Niederschlag ausfiel, der bald den ganzen Kolben als dicker Brei erfüllte. Um die Reaktion zu Ende zu führen, wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann das erkaltete Reaktionsgemisch unter Nachwaschen mit kleinen Mengen Aceton scharf abgesaugt, um unverändertes Anilin zu entfernen. Der ungelöst verbleibende Rückstand wurde mit Aceton zum Sieden erhitzt und in kleinen Portionen solange Wasser zugesetzt, bis alles in Lösung gegangen war, wozu rund 7 cm^3 Wasser benötigt wurden. Aus der erkalteten Lösung krystallisierte das Anilid in farblosen, glänzenden Nadeln aus und konnte bei Wiederholung dieser Operation frei von jeder Beimengung von Anilinchlorhydrat erhalten werden. Die auf diese Weise rein dargestellte Substanz schmolz unter Zersetzung gegen 304°. Die Stickstoffbestimmung der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel

$C_{18}H_{14}O_8N_2S_3$ eines Anilids des neutralen Schwefelsäureesters der Brenzkatechindisulfosäure berechneten gut übereinstimmten.

0.1461 g Substanz gaben $7.56 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (17° , 749 mm);

0.2098 g „ „ $10.03 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (17° , 766 mm).

Ber. für $C_{18}H_{14}O_8N_2S_3$: 5.81%;

gef.: 6.00, 5.67%.

Das auf analoge Art dargestellte Methylanilid des neutralen Schwefelsäureesters der Brenzkatechindisulfosäure zeigte den konstanten Schmelzpunkt von 146° und gab einen Stickstoffwert, welcher mit dem berechneten gut übereinstimmte.

0.2115 g Substanz gaben $10.16 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (16° , 754 mm).

Ber. für $C_{20}H_{18}O_8N_2S_3$: N 5.49%;

gef.: 5.63%.

Beim Versetzen der ätherischen Lösung von Diazomethan mit dem Methylanilid des neutralen Schwefelsäureesters der Brenzkatechindisulfosäure trat in Übereinstimmung mit der angenommenen Formel keine Reaktion ein.

II. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Hydrochinon.¹

Bei der Behandlung von Hydrochinon mit zehn Teilen Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur wurde sowohl beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser, als auch in konzentrierter Salzsäure keine unlösliche Verbindung erhalten. Bereits beim Erhitzen auf 100° begann die Bildung von in Salzsäure unlöslichen Körpern. Für die Darstellung derselben erwies es sich am zweckmäßigsten, die Einwirkung bei etwa 150 bis 160° vorzunehmen.

Wird nach achtestündigem Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure aufgeschlemmt, so verbleibt beim Absaugen ein pulveriger, alkalilöslicher Niederschlag. Durch Vakuumsublimation desselben wurde ein Gemenge von roten und gelben Krystallen erhalten, das in der Hauptsache mechanisch zerlegt werden konnte. Umkrystallisieren der gelben Krystalle aus Benzin und neuerliches Umkrystallisieren des in Benzin unlöslichen Anteiles aus Benzol führte neben einem Gemenge gelber und roter Krystalle auch zu goldgelben Blättchen vom konst. Schmelzpunkt von 288 bis 290° , die durch Mischschmelzpunkt mit Chloranil (Schmp. 290° ,²) welcher keine Depression ergab, mit genannter Substanz identifiziert werden konnten. Einen weiteren Beweis für das Vorliegen von Chloranil lieferte die Behandlung mit Kalilauge, bei der die für Chloranilsäure charakteristische rotviolette Färbung entstand.

¹ Versuche von Viktor Weinmayr und Erich Malnic.

² Graebe A., 263, 19 (1891).

Für die Isolierung der beiden neben Chloranil sich bildenden Reaktionsprodukte erwies sich der nachstehend beschriebene Vorgang als vorteilhaft, wobei das Chloranil allerdings nicht erhalten werden kann.

Ein Teil Hydrochinon wurde mit 50 Teilen Chlorsulfonsäure durch 80 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Die Säure färbte sich dabei grün und beim Erkalten schieden sich am Boden grüngefärbte Krystalle ab. Nach dem Abfiltrieren über Glaswolle und vorsichtigem Zersetzen der noch anhaftenden Chlorsulfonsäure verbleiben am Filter weiße Krystalle. Das Filtrat dieser Krystalle wurde in Wasser gegossen, wobei sich, wie der Schmelz- und Mischschmelzpunkt zeigte, anscheinend der gleiche weiße Körper abschied. Trotz der Übereinstimmung der Schmelzpunkte stellten die weißen Krystalle noch ein Gemenge dar, das behufs Zerlegung in seine Komponenten mit Kalilauge in der Hitze gelöst, sofort mit Schwefelsäure gefällt und rasch heiß filtriert wurde. Das Filtrat war rot gefärbt, die am Filter zurückbleibende Verbindung jedoch rein weiß. Durch Umkrystallisieren aus Benzin wurde schließlich eine Verbindung vom konst. Schmelzpunkt von 189° erhalten. Auch ein durch Sublimation gereinigtes Produkt zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die Analysen gaben Werte, welche mit den für die Formel C_6Cl_5OH eines Pentachlorphenols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1095 g Substanz gaben 0·1084 g CO_2 , 0·0094 g H_2O ;

0·1122 g » » 0·1111 g CO_2 , 0·0067 g H_2O ;

0·1054 g » » 0·2826 g AgCl;¹

0·1235 g » » 0·3320 g AgCl.

Ber. für C_6Cl_5OH : C 27·04%; H 0·38%; Cl 66·58%;

gef.: C 27·00, 27·01%; H 0·96, 0·67%; Cl 66·33, 66·50%.

Zur weiteren Charakterisierung des Pentachlorphenols, wurde dieses sowohl durch Diazomethan, als auch durch Dimethylsulfat und Kali in den Methyläther übergeführt. Derselbe zeigte in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur² den konstanten Schmelzpunkt von 106·5° und gab bei der Methoxylbestimmung³

¹ Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß die Zersetzung zur Ermittlung des Chlorgehaltes nach Carius verhältnismäßig schwer vor sich geht. Bei fünfstündigem Erhitzen auf 300° wurde ein Chlorgehalt von 59·36% ermittelt, ein neunstündiges Erhitzen ergab einen Wert von 63·68% und erst beim Erhitzen in der Dauer von 14 Stunden sowie auch bei noch länger dauerndem Erhitzen wurde ein konstanter, dem theoretischen Werte entsprechender Chlorgehalt gefunden.

² A. Weber und N. Wolff, 18, 336 (1885) geben 108° an.

³ Die Methoxylbestimmung mußte nach Weishut [M. 33, 1165 (1912)] unter Anwendung von Phenol durchgeführt werden, da bei der gewöhnlichen Ausführung infolge der Unlöslichkeit der Substanz in der Jodwasserstoffsäure und Heraussublimierens eines Teiles derselben nur etwa ein Zehntel des berechneten Wertes erhalten wurde. Auch eine Bestimmung nach der für flüchtige Substanzen von S. Zeisel angegebenen Vorschrift [M. 7, 406 (1886)] ergab nur etwa die Hälfte des berechneten Wertes, wobei ein Teil der Substanz im Rohre unzersetzt wiedergefunden werden konnte.

mit der Formel eines Methyläthers des Pentachlorphenols übereinstimmende Werte.

0.0852 g Substanz gaben 0.0748 g AgJ;

0.0933 g » » 0.0776 g AgJ;

Ber. für $C_7H_3Cl_5O$: OCH_3 11.07%;

gef.: OCH_3 11.60, 10.99%.

Aus dem beim Ausfällen des Pentachlorphenols erhaltenem rot gefärbtem Filtrate schieden sich kleine rote Krystalle ab; eine weitere Menge derselben wurde durch Extrahieren des Filtrates mit Äther gewonnen. Dieses rote Produkt wurde zur Entfernung noch anhaftenden Pentachlorphenols mehrmals mit Benzin ausgekocht und dann sublimiert, wobei in weniger als 1 prozentiger Ausbeute (auf Hydrochinon berechnet) eine Verbindung erhalten wird, die sich oberhalb 280° allmählich zersetzt.

Die Analysenwerte stehen in gutem Einklang mit den für ein *p*-Dichlordichinoyl von der Formel $C_6O_4Cl_2$ berechneten Werten.

0.1178 g Substanz gaben 0.1506 g CO_2 , 0.0050 g H_2O ;

0.0956 g » » 0.1318 g AgCl.

Ber. für $C_6O_4Cl_2$: C 34.80%; H 0.00%; Cl 34.27%;

gef.: C 34.87%; H 0.47%; Cl 34.11%.

Auch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast gab einen in guter Übereinstimmung mit der Formel $C_6O_4Cl_2$ stehenden Wert.

0.0123 g Substanz gaben 0.211 g Kampfer, 11° Depression.

Ber. für $C_6O_4Cl_2$: Mol.-Gew. 206.92;

gef.: Mol.-Gew. 211.98.

Zum Nachweise, daß tatsächlich ein *p*-Dichlordichinoyl vorliegt, wurde die Verbindung zunächst der Acetylierung unterworfen. Während Hydrochloranilsäure nach den Angaben von Graebe¹ schon in der Kälte mit Acetylchlorid reagiert und er nur zur ganz sicheren Einführung von vier Acetylgruppen in der Bombe einige Zeit auf 100° erhitzt, konnte die vorliegende Verbindung nach dreistündigem Erhitzen mit Acetylchlorid in der Bombe auf 100° unverändert wiedergewonnen werden.

0.8 g *p*-Dichlordichinoyl wurden hierauf behufs reduzierender Acetylierung mit 3 g geschmolzenem Natriumacetat, 2 g Zinkstaub und 25 g Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt, wobei die Lösung zunächst hellblau und schließlich ganz farblos wird. Nach dem Ausgießen in Wasser schied sich ein weißes Produkt ab, das aus Alkohol umkrystallisiert, den konst. Schmelzpunkt von 235° zeigte. Dieser Schmelzpunkt sowie die

¹ A. 146, 34 (1868).

Analysenwerte wiesen auf die in der Literatur¹ bereits bekannte Tetraacetylhydrochloranilsäure (Fp. 235°) von der Formel $C_{14}H_{12}O_8Cl_2$ hin.

0·1009 g Substanz gaben 0·1631 g CO_2 , 0·0297 g H_2O .

Ber. für $C_{14}H_{12}O_8Cl_2$: C 44·32%; H 3·19%;

gef.: C 44·08%; H 3·29%.

III. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Salicylsäure.²

Es wurde versucht, die von Jessie Stewart³ angewendeten Bedingungen dahin abzuändern, daß die Bildung des Salicylsäuremonosulfochlorides schon in der Kälte vor sich gehe. Es zeigte sich hierbei, daß das Einhalten der im D. R. P. Nr. 264.786⁴ angegebenen Temperatur keine so wichtige Rolle spielt, vielmehr entsteht auch schon in der Kälte bei Verwendung der fünffachen Menge Chlorsulfonsäure aus Salicylsäure Salicylsäuremonosulfochlorid in der Ausbeute von 60%, wie sie Jessie Stewart beobachtet hatte. Die Aufarbeitung des Produktes gelang trotz der leichten Verseifbarkeit dieses Körpers, welche auch der genannte Autor erwähnt, außerordentlich leicht, wenn in konz. Salzsäure, beziehungsweise Halogensalzlösung ausgegossen wird. Das abgesaugte Rohchlorid zeigte aus Benzol umkrystallisiert dann den konstanten Schmelzpunkt bei 169 bis 171°.

Bei der Einwirkung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure auf Salicylsäure bei 130 bis 140° während 1½ Stunden entstand ein Produkt, das in Salzsäure ausgegossen, abfiltriert und aus Benzol umkrystallisiert einen konst. Schmelzpunkt von 185° zeigte. Die gefundenen Analysenzahlen standen in guter Übereinstimmung mit den für ein Salicylsäuredisulfochlorid berechneten.

0·1493 g Substanz gaben 0·1390 g CO_2 , 0·0190 g H_2O ;

0·1533 g » » 0·1295 g AgCl;

0·1609 g » » 0·2291 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_4O_7Cl_2S_2$: C 25·07%; H 1·20%; Cl 21·17%; S 19·14%;

gef.: C 25·39%; H 1·42%; Cl 20·90%; S 19·55.

¹ A. 146, 34 (1868).

² Versuche von Kalimuddin Tayebali Bandoowala.

³ Journ. Chem. Soc., 121, 2559 (1922).

⁴ Frdl., XI., 214.

Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen

I. Mitteilung

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Hieronymus v. Airoldi, Mara Eckmann, Herbert Evers,
Hermann Halbensteiner, Fritz Pfaff und Benno Pirnat

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 24 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1926)

Die Salzbildung organischer Säuren mit Basen wurde von Robert Kremann mit G. Weber und K. Zechner¹ mit Hilfe der thermischen Analyse systematisch untersucht. Diese Arbeiten geben Auskunft, ob und in welchem Verhältnis die Komponenten der untersuchten Systeme bei einer ganz bestimmten Temperatur, die dem Erstarrungspunkt der jeweilig untersuchten Schmelze entspricht, zu einer Verbindung zusammentreten oder nicht. Ob diese Verbindungen auch bei anderen Temperaturen oder in Lösung bestehen, ist durch diese Untersuchungen im allgemeinen nicht zu beantworten.

Die Frage, wie sich diese Stoffe nebeneinander in Lösung verhalten, erfuhr bis jetzt trotz ihrer Wichtigkeit keine durchgreifende Bearbeitung. So konnte ich im Anschluß an die erwähnten Untersuchungen von R. Kremann die Verbindungsbildung organischer Basen und Säuren in Lösung mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen studieren.

Die theoretische Grundlage dieser Arbeit bildet die Erwägung, daß den schwachen Basen und Säuren in Lösung nur eine geringe elektrolytische Dissoziation eigen ist und sie daher schlechte Stromleiter sind, während den Lösungen ihrer Salze auf Grund einer weitergehenden elektrolytischen Spaltung die Fähigkeit, den elektrischen Strom besser zu leiten, zukommt.

Diese Verhältnisse sind für wässrige Lösungen gründlich untersucht, sie haben aber auch für nichtwässrige Lösungen vielfache Bestätigung gefunden. Obwohl bei Ersatz des Wassers durch andere Lösungsmittel der Dissoziationsgrad der darin gelösten Stoffe in verschiedenem Maße geändert wird,² konnte im folgenden, wie die Messungen ergaben, durchwegs absoluter Äthylalkohol verwendet werden, da ihm neben seinem allgemeinen Lösungsvermögen

¹ R. Kremann, G. Weber und K. Zechner. Monatsh. f. Chem. 46, 193, 1925.

² Schall, Zeitschr. f. phys. Chemie, 14, 701, 1894.

auch eine verhältnismäßig große Dielektrizitätskonstante zukommt; hingegen blieben diese Untersuchungen auf schwache Säuren und ebensolche Basen beschränkt.

Auf die Reinigung des Alkohols wurde besonders gesehen. Nach A. C. S. Snethlage¹ verringert sich der elektrolytische Widerstand schwacher Säuren und wahrscheinlich auch der Basen in absolutem Alkohol bei Zusatz von steigenden Mengen Wassers erst bedeutend und dann langsam. Eigene mit H. Evers ausgeführte Untersuchungen ergaben etwas abweichende Resultate:

Tabelle I.

Essigsäure in Alkohol mit Wasser.

Temperatur 25°	Graph. Darstellung Fig. 1					
Molarität der Säure ...	1.00	1.0	0.995	0.99	0.98	0.96
Teile Alkohol	1000	997.5	995.0	990	980	960
Teile Wasser	—	2.5	5.0	10	20	40
$\kappa \cdot 10^5$. Ohm	0.14	0.17	0.21	0.23	0.27	0.45
Molarität der Säure ...	0.94	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50
Teile Alkohol	940	900	800	700	600	500
Teile Wasser	60	100	200	300	400	500
$\kappa \cdot 10^5$. Ohm	0.65	1.1	3.1	6.5	11.5	18.5

Obwohl die Molarität der Säure mit steigendem Wasserzusatz abnimmt, nimmt die Leitfähigkeit erst langsam und dann immer rascher zu. Essigsäure reiht sich demnach nicht unter die Säuren ein, für die die Untersuchungsergebnisse von C. S. Snethlage gelten; sie zeigt in alkoholischer Lösung ein abweichendes Verhalten.

Das Verhalten einer Base (*p*-Toluidin) in Äthylalkohol bei Wasserzusatz folgt aus

Tabelle II.

p-Toluidin in Alkohol mit Wasser.

Temperatur 25°	Graph. Darstellung Fig. 1				
Molarität des Amins ..	1.00	1.0	0.995	0.99	0.98
Teile Alkohol	1000	997.5	995	990	980
Teile Wasser	—	2.5	5	10	20
$\kappa \cdot 10^5$. Ohm	0.14	0.15	0.16	0.18	0.19
Molarität des Amins ..	0.96	0.95	0.90	0.80	0.50
Teile Alkohol	960	950	900	800	500
Teile Wasser	40	50	100	200	500
$\kappa \cdot 10^5$. Ohm	0.20	0.23	0.35	0.60	1.36

Die Leitfähigkeit des *p*-Toluidins steigt bei Wasserzusatz im allgemeinen linear an, doch sind die durch die ersten Wasserspuren

¹ A. C. S. Snethlage, Zeitschr. f. phys. Chemie, 90, 1, 1915.

hervorgerufenen Änderungen etwas größer als die der folgenden Wasserzusätze. Im ganzen wird aber die Leitfähigkeit durch beigemengtes Wasser weniger beeinflusst als die der Essigsäure.

Die Reinigung des Alkohols geschah durch mindestens achtstündiges Erhitzen mit frischgebranntem Kalk und darauffolgendes Abdestillieren unter peinlichem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit. Die ganze Operation wurde zwei- bis dreimal wiederholt. So wurde der 96·5%ige Alkohol mit einer Eigenleitfähigkeit von $1·12·10^{-6}/\text{Ohm}$ bei der ersten Destillation auf eine Leitfähigkeit von $3·98·10^{-7}$, durch die zweite Destillation auf $2·3·10^{-7}$ und schließlich auf $0·9—1·7·10^{-7}/\text{Ohm}$ gebracht.

Die Entwässerungsversuche mit metallischem Kalzium erwiesen sich als weniger günstig. Alkohol von der Leitfähigkeit $3·98·10^{-7}/\text{Ohm}$ durch mehrere Stunden mit groben Ca-Spänen am Rückfluß erhitzt,

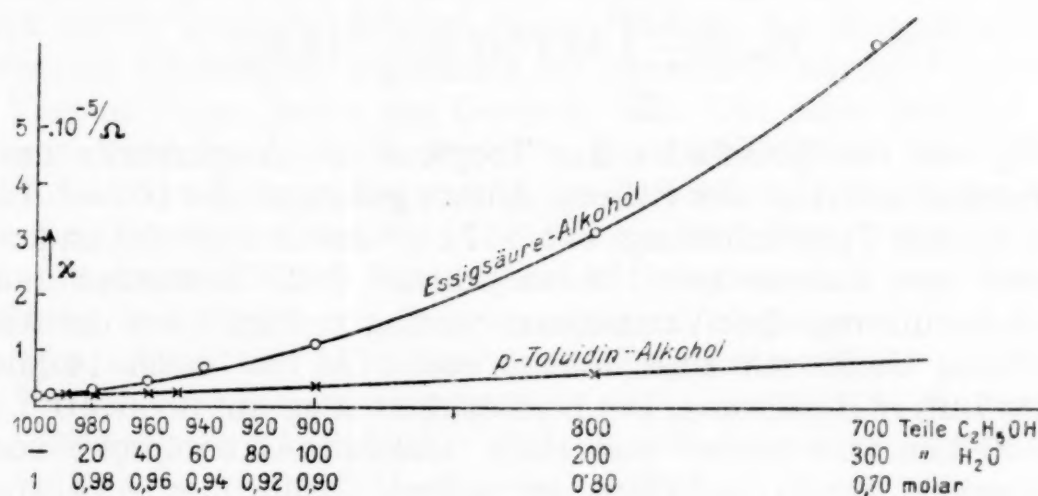


Fig. 1.

zeigte nach dem Abdestillieren in der Hauptfraktion eine Eigenleitfähigkeit von $1·29·10^{-6}/\text{Ohm}$. Der ihm anhaftende Geruch nach unreinem Acetylen konnte durch Kochen mit Cu-Pulver zum Verschwinden gebracht werden, ohne daß sich die Leitfähigkeit wesentlich besserte. Die hohe Leitfähigkeit ist durch NH_3 aus den im Ca-Metalle enthaltenen Nitriden verursacht. Die umständliche Reinigung von Ammoniak durch Durchleiten eines über Natriummetall getrockneten Luftstromes¹ wurde im allgemeinen nicht ausgeführt, da ja der durch wiederholte CaO-Behandlung gewonnene Alkohol eine befriedigend kleine Leitfähigkeit von $\kappa < 2·10^{-7}$ ² aufwies und kaum mehr als 0·05% Wasser enthielt.

Der so gewonnene Alkohol wurde stets gut verschlossen aufbewahrt und so frisch als möglich zur Bereitung der Lösungen

¹ Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem., 89, 130, 1914.

² Leitfähigkeit des Alkohols: Jones und Lindsay, Am. chim. J., 28, 341, 1902, $\kappa = 0·2·10^{-6}/\text{Ohm}$.

Turner, Am. chim. J., 40, 558, 1908, $\kappa = 0·1·10^{-6}/\text{Ohm}$.

verwendet. Nach Winkler¹ ist dessen Hygroskopizität nicht so groß als gewöhnlich in Fachwerken angegeben wird. Der von ihm angegebene Versuch bringt aber keine scharfen Definitionen der Versuchsbedingungen, weshalb ich mit Evers folgenden Versuch anstellte: 10 cm³ Alkohol von der Leitfähigkeit $\kappa = 1 \cdot 70 \cdot 10^{-7}$ wurden tropfenweise aus einer Bürette ausfließen und in ein 27 cm tiefer stehendes Gefäß mit 1·54 cm² Bodenfläche fallen gelassen. Die Ausflußzeit betrug 14 Minuten 3 Sekunden, die Zahl der Tropfen 530. Die Luft war bei 14° C. mit Wasserdampf gesättigt. Nimmt man bei der Bildung des Tropfens Kugelgestalt und lineare Zunahme (η) der Größe des Tropfens an, so ist dessen Inhalt vom Beginne des Ausfließens bis zum Abreißen des Tropfens angenähert $I = \frac{4}{3} r^3 \pi = \eta t$ und im Momente des Abtropfens, d. i. zur Zeit τ $I_\tau = \frac{4}{3} R^3 \pi = \eta \tau$. Bis zur Zeit τ ist dann dessen mittlere Oberfläche

$$O_m = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau 4 \pi r^2 dt = \frac{3}{5} \cdot 4 \pi R^2,$$

also $\frac{3}{5}$ von der Oberfläche des Tropfens im Augenblicke des Abreißen und während des Fallens. Mithin gelangen die 10 cm³ Alkohol während der Tropfenbildung mit 107 cm² durch 1·59 Sekunden und während des Fallens mit 178 cm² durch 0·23 Sekunden mit der Luft in Berührung. Der Versuchsanordnung zufolge blieb der Alkohol im offenen Gefäß mit einer Fläche von 1·54 cm² noch 14 Minuten mit der Luft in Berührung. Die Leitfähigkeit stieg auf $3 \cdot 56 \cdot 10^{-7}$ /Ohm. Beim Stehen von 10 cm³ von einer anderen Alkoholprobe von der Leitfähigkeit $3 \cdot 09 \cdot 10^{-7}$ /Ohm im selben Gefäß durch 14 Minuten stieg dessen Leitfähigkeit auf $3 \cdot 44 \cdot 10^{-7}$ /Ohm.

Es zeigt dieses Ergebnis, daß der Versuch Winkler's zur Beurteilung der Hygroskopizität des Alkohols für Meßzwecke nicht ganz ausreichend ist.

Beim Stehen im Gefäße, das eine relativ größere Oberflächenberührung mit der Luft bedingt als die Bildung und das Fallen der Tropfen, steigt die Leitfähigkeit nur um $0 \cdot 35 \cdot 10^{-7}$, während die Feuchtigkeitsaufnahme des Alkohols in Tropfenform, trotz des geringeren Oberflächenzeitproduktes eine Steigerung der Leitfähigkeit von $1 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$ /Ohm verursacht. — Bei der Änderung der Eigenleitfähigkeit des Alkohols unter dem Einflusse der Berührung mit der Luft spielt neben der Aufnahme von Wasser noch jene von anderen Verunreinigungen und dessen Oxydation eine bedeutende Rolle. — Auf diese Umstände war beim Arbeiten (Einmessen aus den Büretten etc.) besonders zu achten.

Außerdem mußte auf die Möglichkeit einer Veresterung in den alkoholischen Säurelösungen geachtet werden. Um die Größe der durch diese Reaktion verursachten Leitfähigkeitsbeeinflussungen festzustellen, wurden an alkoholischen Essigsäurelösungen Zeit-Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen:

¹ Winkler, B. 38, 3612, 1905.

Tabelle III.

Konzentration $a = 0.1$ mol., $b = 2.0$ mol.

t	0	10'	30'	120'	21 ^h
$\kappa_a \cdot 10^6 \Omega$	0.9	1.13	1.17	1.20	1.23
$\kappa_b \cdot 10^6 \Omega$	2.3	3.58	4.21	4.46	5.93
t	45 ^h	69 ^h	93 ^h	117 ^h	165 ^h
$\kappa_a \cdot 10^6 \Omega$	—	1.60	—	1.75	2.04
$\kappa_b \cdot 10^6 \Omega$	6.95	—	8.79	—	11.93

Die Tabelle zeigt, daß die Leitfähigkeiten anfangs rasch und dann nur allmählich und fast linear zunehmen. Die Änderungen betragen für 165 Stunden zirka $1 \cdot 10^{-6}$, beziehungsweise $1 \cdot 10^{-5}/\Omega$ und erhöhen die ursprüngliche Leitfähigkeit der 0.1 mol. Essigsäurelösung auf das Doppelte und jene der 2.0 molaren auf das Fünffache. Die Lösungen der Systeme leiten aber, sobald Verbindungsbildung vorliegt, durchschnittlich mehr als 10^2 mal besser, so daß selbst eine durch sehr langes Stehen der Essigsäurelösung verursachte Leitfähigkeitszunahme bei der beabsichtigten Feststellung von Verbindungen kaum ins Gewicht fällt. Um aber dennoch einer etwaigen Veresterung und anderen die Leitfähigkeit des Alkohols beeinflussenden Zeitvorgängen entgegenzuwirken, wurden die frisch-bereiteten Lösungen sofort in die einzelnen Meßgefäßchen (Glas-
 rohre mit etwa 20 cm^3 Fassungsraum) im beabsichtigten Mengen-verhältnis von Säure zu Base zusammen eingemessen und diese Lösungen alsbald der Widerstandsmessung unterzogen.

Es sei aber besonders darauf hingewiesen, daß die Änderungen der Leitfähigkeiten alkoholischer Essigsäurelösungen mit der Zeit nicht allein einem möglichen Veresterungsvorgang zuzuschreiben sind. Eigene Messungen mit H. Halbensteiner und B. Pirnat zeigten, daß die Leitfähigkeit einer solchen Lösung nicht bloß von ihrer Konzentration und ihrem Alter abhängt, sondern auch durch die Vorgeschichte der dazu verwendeten Säure beeinflusst wird. Geschmolzene wasserfreie Essigsäure in Alkohol gelöst, leitet bei gleicher Temperatur den elektrischen Strom besser als fester, zur selben Konzentration gelöster Eisessig. Mit der Zeit steigt in beiden Lösungen das Leitvermögen. Es dürfte sich hier hauptsächlich um Polymerisierungs-, beziehungsweise Entpolymerisierungserscheinungen handeln, die von mir zum Gegenstande besonderer Untersuchungen gemacht werden. Für die vorliegende Arbeit sind sie nur von geringerem Belange, da die Lage der Maxima und der Unstetigkeiten, von denen später die Sprache ist, durch die Leitfähigkeit der reinen Essigsäurekomponente keine nachweisbare Änderung erfährt.

Die Untersuchungen erfolgten durch Feststellung der spezifischen Leitfähigkeit κ von alkoholischen Lösungen mit bekanntem Säuren- und Basengehalt. Die Lösungen wurden durch Zusammen-messen von Säure und Aminlösungen mit gleichem Titer hergestellt, so daß für ein bestimmtes System die Summe der Molaritäten aus der Säure- und Aminlösung konstant blieb. Meist konnte aus dem Auftreten eines Maximums auf Verbindungsbildung geschlossen

werden. Das prozentuelle Verhältnis der Säure zur Base in diesem Punkt wurde bei der obwaltenden Konzentration als deren Verbindungsverhältnis angenommen. Oft konnte auch aus dem Auftreten einer unsteten Richtungsänderung der Leitfähigkeitskurve auf Verbindungsbildung im entsprechenden Punkt geschlossen werden.

Die Leitfähigkeiten wurden graphisch im System als Ordinaten und auf der Abszissenachse die molarprozentuellen Verhältnisse der Säure zur Base aufgetragen.

Die angegebenen Leitfähigkeitskurven stellen die Gesamtleitfähigkeit für eine bestimmte Zusammensetzung der Lösung dar. Setzt man — stets ohne Abzug der Eigenleitfähigkeit des Alkohols κ_A — für die Leitfähigkeit der Säure κ_S und für jene der Base κ_B und versteht man darunter die spezifischen Leitfähigkeiten der im betreffenden Punkte vorhandenen und auf das Gesamtvolumen des Systems verdünnten Komponenten, so kann der durch die Wahl schwacher Säuren und Basen gemachten Voraussetzung gemäß, die gemessene κ -Kurve des Systems nur dann auf eine Verbindung hinweisen, wenn $\kappa > \kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$ ist. Ist in einem System $\kappa = \kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$, so kann eine Verbindungsbildung im allgemeinen für ausgeschlossen gelten; es liegt dann der Fall der gegenseitigen Nichtbeeinflussung der Leitfähigkeiten der Komponenten vor. Eine geringe Überhöhung der $(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ -Werte durch die κ -Kurve läßt entweder auf eine geringfügige Verbindungsbildung oder auf eine Verbindung mit unausgesprochenem Salzcharakter, beziehungsweise geringem Dissoziationsvermögen schließen. Eine Entscheidung kann durch Aufnahme von Kurven in verschiedenen Konzentrationen gefällt werden, da in höheren Konzentrationen, dem Massenwirkungsgesetze zufolge, die Bildung von Verbindungen der Menge nach und mithin auch die Leitfähigkeit des Systems stark zunehmen muß. Dies trifft bei unbeständigen Verbindungen zu, die in verdünnten Lösungen zerfallen. Im Falle geringer elektrolytischer Dissoziations-tendenz und vollständigem Verbrauch der Komponenten zur Salz-bildung wird durch die Erhöhung der Konzentration eine verhältnis-mäßig kleine Verbesserung der spezifischen Leitfähigkeit erzielt, so daß konzentrierte Lösungen die Verbindungsbildung kaum deutlicher als die verdünnten zum Ausdruck bringen. — Der erste Fall ist beim System Essigsäure-Harnstoff zu beobachten.

Die verwendeten Chemikalien wurden von Kahlbaum in möglichst reinem Zustande bezogen und erfuhren fallweise noch durch frisches Destillieren, Umkrystallisieren oder Ausfrieren eine weitere Reinigung. Ein besonderes Augenmerk wurden auf deren Wasserfreiheit gerichtet.

Die Lösungen wurden im allgemeinen durch direkte Einwägen hergestellt und ihre Stärke, wenn angänglich, durch Titration nachgeprüft. Säure und Amine wurden, wie erwähnt, für ein System auf denselben Faktor gestellt. Als Meßgefäße dienten Büretten mit 0.01 cm^3 Teilung.

Die Messungen wurden mit der Wheatston'schen Brücken-anordnung durchgeführt. Der Wahl der Elektroden, beziehungsweise deren Behandlung wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da das Elektrodenmaterial oft von wesentlichem Einfluß auf die zu messenden organischen Säuren ist. Es wurde vor allem die Berührungszeit der Elektroden mit den Lösungen soweit als möglich abgekürzt, d. h. es wurden die richtig temperierten Lösungen immer erst knapp vor den Messungen mit den jedesmal sorgfältig mit reinem Alkohol gereinigten, getrockneten und entsprechend vorgewärmten Elektroden zusammengebracht. Dadurch wurde die Oxydation des Alkohols¹ nach Möglichkeit eingeschränkt. Vorteilhaft erwies es sich, die Platinelektroden zu platinieren und alsdann in der Gebläseflamme stark zu erhitzen.² So konnten meist gute Tonminima erreicht werden.

Die Kalibrierung der Elektrodengefäße geschah mit 0·1 norm. und 0·01 norm. KCl-Lösung in Leitfähigkeitswasser. Für 0·1 norm. KCl wurde $\kappa_{25^\circ} = 0\cdot0128988$ angenommen.³

Die Messungen wurden durchgehend bei einer Temperatur von 25° C. ausgeführt.

Experimenteller Teil.

Essigsäure-Ammoniak.

Am System Essigsäure-Ammoniak wurde die Methode durch Aufnahme der Leitfähigkeitskurve der 0·8 molaren aus beiden Komponenten gemischten Lösungen erprobt. Die Meßresultate enthält die

Tabelle IV.

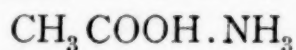
Nach Versuchen mit M. Eckmann.

Konzentration 0·8 molar.

Graph. Darstellung Fig. 2

Molarprocente		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
88·9	11·1	0·82 · 10 ⁻³ / Ohm	
80	20	1·19	
70	30	1·49	
60	40	1·69	
50	50	1·87	1 : 1
45	55	1·82	
40	60	1·76	
30	70	1·58	
20	80	1·17	
10	90	0·91	

Für das molarprozentuelle Verhältnis 50:50 ergab sich ein ausgesprochenes Maximum der Leitfähigkeit, das für die Existenz einer Verbindung im molaren Verhältnis von 1:1, also von



in 0·8 molarer alkoholischer Lösung spricht.

¹ Strindberg, Zeitschr. f. phys. Chem., 14, 161, 1894.

² H. C. Jones, „ „ „ 57, 258, 1906.

³ Ch. A. Kraus und H. C. Parker, J. Amer. Chem. Soc., 44, 2422, 1922.

Das Maximum tritt hier genau bei 50% auf, was nach den späteren Ergebnissen auf die verhältnismäßig große Dissoziationskonstante des Ammoniaks (nach Noyes, Kato und Sosmann¹ gegen Wasser $K = 1 \cdot 80 \cdot 10^{-5}$) zurückzuführen ist.

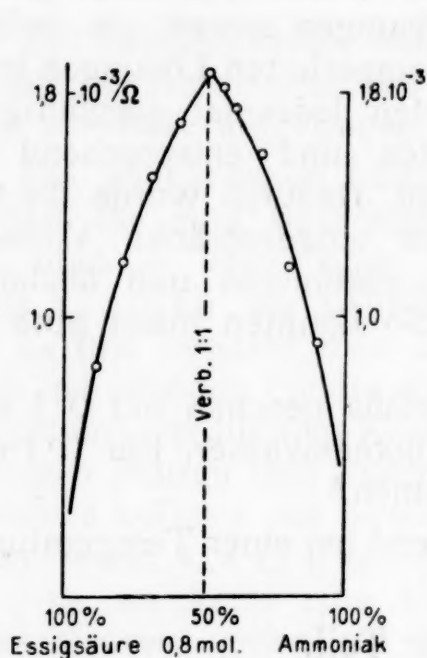


Fig. 2.

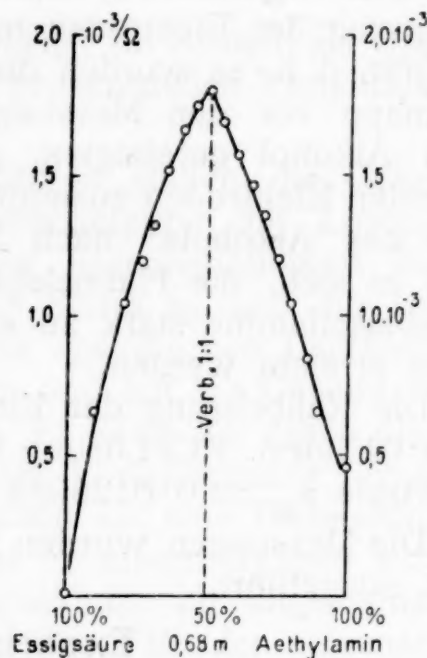


Fig. 3.

Es ist zu erwarten, daß sich die aliphatischen Amine den Säurelösungen gegenüber ähnlich wie Ammoniak verhalten, da sie diesem ihrer Stärke nach — wenigstens in wässriger Lösung — am nächsten stehen.

Essigsäure-Äthylamin.

Diss.-Konst.² gegen Wasser $K = 5 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$.³

Tabelle V.

Nach Versuchen mit H. Evers.

Konzentration 0.68 molar.

Graph. Darstellung Fig. 3

Molarprozent:		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
100	—	$0.002 \cdot 10^{-3}$ Ohm	
90	10	0.66	
80	20	1.06	
75	25	1.22	
70	30	1.38	
65	35	1.53	
60	40	1.67	

¹ Noyes, Kata, Sosmann, Zeitschr. f. phys. Chem., 73, 1, 1910.

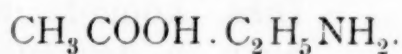
² Die Angabe der Diss.-Konstanten unterhalb der Systembenennungen bezieht sich hier und im folgenden auf den basischen Bestandteil des Systems.

³ Zeitschr. f. physikal. Chem., 13, 191, 1894.

(Zu Tabelle V.)

Molarprocente		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
55	45	1·75 · 10 ⁻³ Ohm	1 : 1
50	50	1·80	
45	55	1·69	
40	60	1·58	
35	65	1·47	
30	70	1·36	
25	75	1·22	
20	80	1·04	
15	85	0·87	
10	90	0·71	
—	100	0·46	

Das Auftreten des Maximums bei 50⁰/₀ der einzelnen Komponenten weist auf Bildung einer Verbindung im Verhältnis von 1:1 hin:



Essigsäure-Diäthylamin.

Diss.-Konst. gegen Wasser $K = 1 \cdot 26 \cdot 10^{-3}$.¹

Tabelle VI.

Nach Versuchen mit H. Evers.

Konzentration a) 1·07 molar.

Graph. Darstellung Fig. 4

b) 0·11

Molarprocente		Leitfähigkeit		Verbindungen
Säure	Amin	κ_a	κ_b	
100	—	0·013 · 10 ⁻³ / Ohm	0·01 · 10 ⁻⁴ Ohm	1 : 1
90	10	9·92	—	
80	20	1·40	2·90	
70	30	1·81	3·50	
65	35	1·95	—	
60	40	2·10	4·10	
55	45	2·20	4·45	
50	50	2·30	4·64	
45	55	2·11	4·30	
40	60	1·86	4·08	
30	70	1·47	3·36	
20	80	1·03	2·78	
10	90	0·62	—	
—	100	0·053	0·35	

¹ Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem., 13, 191.

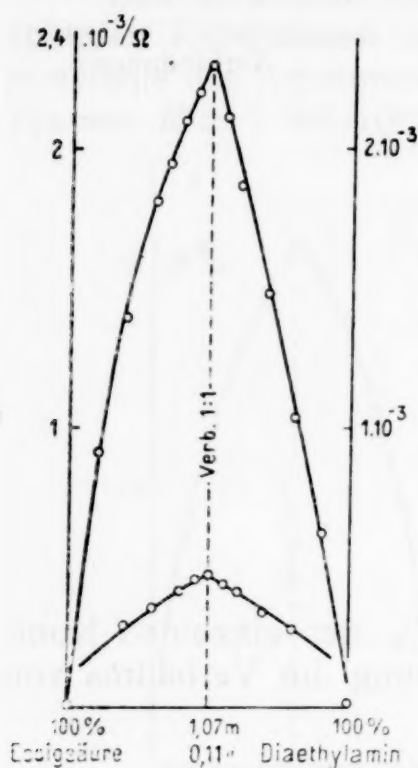
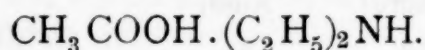


Fig. 4.

Die Messungen sprechen in beiden Konzentrationen für die Verbindung



Die Maxima liegen bei 50%. Darauf ist besonders hinzuweisen, da Messungen mit schwächeren Basen (*p*-Toluidin, Anilin usw.) und Essigsäure eine Verschiebung des Leitfähigkeitsmaximums in säurereichere Gebiete ergaben. Diäthylamin, Äthylamin und Ammoniak zeigen demnach das gleiche Verhalten.

Die im folgenden untersuchten aromatischen Amine zeigen viel schwächere basische Eigenschaften als die vorausgegangenen aliphatischen Amine. Dies kommt in interessanter Weise auch in den aufgenommenen Leitfähigkeitskurven zum Ausdruck.

Essigsäure-Anilin.

Diss.-Konst. gegen Wasser $4 \cdot 6 \cdot 10^{-10}$.¹

Tabelle VII.

Nach Versuchen mit M. Eckmann.

Konzentration a) 3·4 molar.		a) Graph. Darstellung Fig. 5		Verbindungen
» b) 0·5 »		b) » » » 6		
Molarprozent Säure	Amin	Leitfähigkeit κ_a	κ_b	
100	—	$0 \cdot 20 \cdot 10^{-4} / \text{Ohm}$	$0 \cdot 39 \cdot 10^{-5} / \text{Ohm}$	
95	5	1·60	—	
90	10	2·44	2·72	
85	15	2·71	—	
80	20	2·95	3·61	
75	25	3·06	3·95	für a) 3 : 1
70	30	3·05	4·18	
65	35	3·04	4·38	» b) 2 : 1
60	40	3·03	4·35	» a) 3 : 2
55	45	2·90	4·38	
50	50	2·71	4·41	» b) 1 : 1
45	55	—	4·33	
40	60	2·24	4·17	

¹ Lundén, Journ. chim. phys., 5, 145, 1907.

(Zu Tabelle VII.)

Molarprocente		Leitfähigkeit		Verbindungen
Säure	Amin	κ_a	κ_b	
35	65	—	$3.95 \cdot 10^{-5}$ Ohm	
30	70	$1.85 \cdot 10^{-4}$ Ohm	3.67	»
25	75	—	3.49	»
20	80	1.33	3.20	»
10	90	0.83	2.72	»
—	100	0.26	0.24	»

Die Messungen in der 3.4 molaren Lösung sprechen für zwei in dieser Konzentration existenzfähige Verbindungen:

1. $(\text{CH}_3\text{COOH})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$,
2. $(\text{CH}_3\text{COOH})_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$.

In der verdünnteren Lösung (0.5 mol.) lassen sich gleichfalls zwei Verbindungen, aber von anderer Zusammensetzung, nachweisen:

1. $(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.
2. $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Die in konzentrierteren Lösungen beständigen Verbindungen weisen mithin einen höheren Säuregehalt auf. Demnach tritt der Säurecharakter der Essigsäure mit steigender Verdünnung stärker hervor, so daß die gleiche Molekühlzahl Essigsäure in verdünnter Lösung mehr Anilin zu binden imstande ist als in konzentrierter.

Ammoniak und den starken aliphatischen Aminobasen gegenüber zeigt die Essigsäure keine derartigen Änderungen des Säurecharakters. Diese Änderungen werden daher bis zu einem gewissen

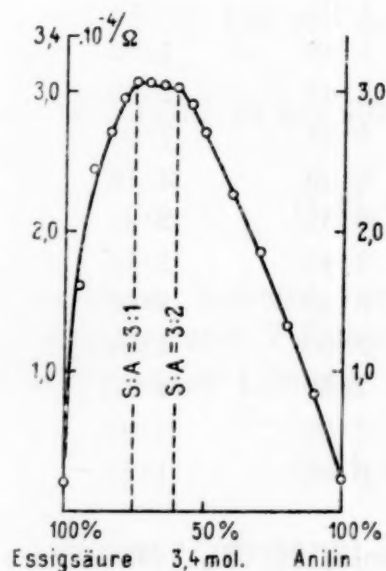


Fig. 5.

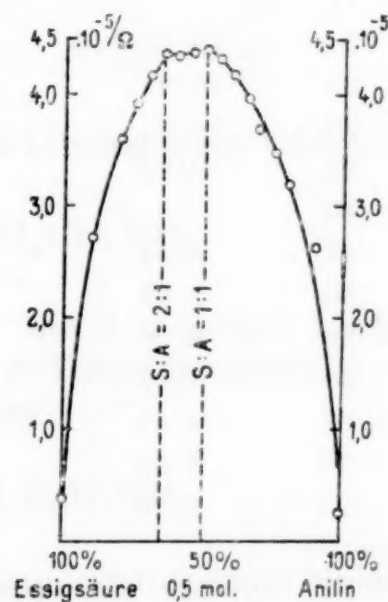


Fig. 6.

Grade von stärkeren Basen verhindert, wodurch der Dissoziationsgrad der angewandten Basen für das Zusammentreten von Verbindungen in Lösung eine besondere Bedeutung erlangt.

Der durch die Einführung der Phenylgruppe geschwächte basische Charakter zeigt sich auch noch im Verlaufe der Kurven. Diese erscheinen im Vergleich mit denen der aliphatischen Amine gerundeter und in den Unstetigkeiten abgeflachter. Nach Dutoit¹ wird die Abrundung an den Knickpunkten durch starke Hydrolyse und demnach in unserem Fall durch weitgehende solvolytische Spaltung verursacht.

Dieses eigentümliche Verhalten der Essigsäure wurde noch eingehender am System

Essigsäure-*p*-Toluidin

studiert.

p-Toluidin hat nach Bredig² in wässriger Lösung eine Dissoziationskonstante von $6 \cdot 10^{-10}$ und unterscheidet sich hierin kaum von Anilin. In seinem Verhalten gegen alkoholische Essigsäurelösungen sind demnach ähnliche Verhältnisse wie bei Anwendung von Anilin zu erwarten.

Tabelle VIII.

Nach Versuchen mit M. Eckmann.

Konzentration		Graph. Darstellung Fig. 7			
a) 4 molar.					
» b) 1·9 molar.		» » » 7			
» c) 0·5 »		» » » 8			
» d) 0·125 molar.		» » » 9			
Molarprozent Säure	Amin	Leitfähigkeit			
		$\%a$	$\%b$	$\%c$	$\%d$
100	—	$0 \cdot 23 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 15 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 3 \cdot 10^{-5}$	$0 \cdot 14 \cdot 10^{-5}$ Ohm
90	10	8·09	2·90	5·60	1·54
85	15	—	3·50	6·62	1·69
80	20	10·25	3·82	7·31	1·81
75	25	10·61	4·12	7·86	1·92
70	30	10·25	4·21	8·40	2·00
65	35	9·82	4·15	8·65	2·07
60	40	—	4·10	8·59	2·18
55	45	8·54	3·95	8·52	2·21
50	50	7·68	3·75	8·40	2·15
45	55	6·76	3·55	8·20	2·09
40	60	5·62	3·25	7·90	2·04
35	65	4·48	2·95	7·50	2·00
30	70	3·62	2·65	7·08	1·90
25	75	2·76	2·34	6·65	1·82

¹ Dutoit, Bull. Soc. Chem. (4), 7, Conférence, 12, III, 1910. Journ. chim. phys., 8, 12 und 27, 1910.

² Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem., 13, 191.

(Zu Tabelle VIII.)

Molarprocente		Leitfähigkeit			
Säure	Amin	κ_a	κ_b	κ_c	κ_d
20	80	$2 \cdot 07 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 05 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 71 \cdot 10^{-5}$ Ohm
15	85	—	1.62	5.23	1.57
10	90	0.96	1.25	4.34	1.28
—	100	0.12	0.06	0.32	0.21

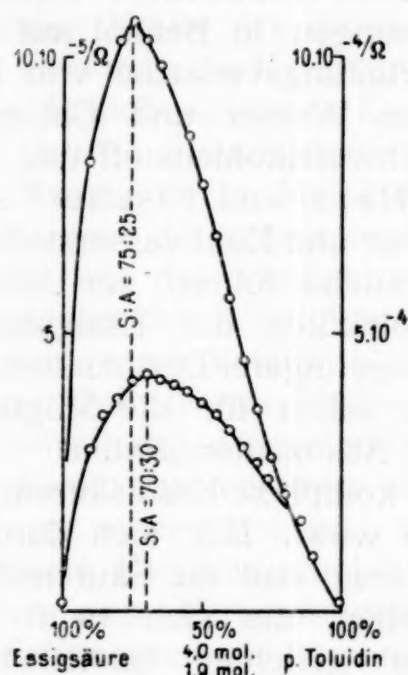


Fig. 7.

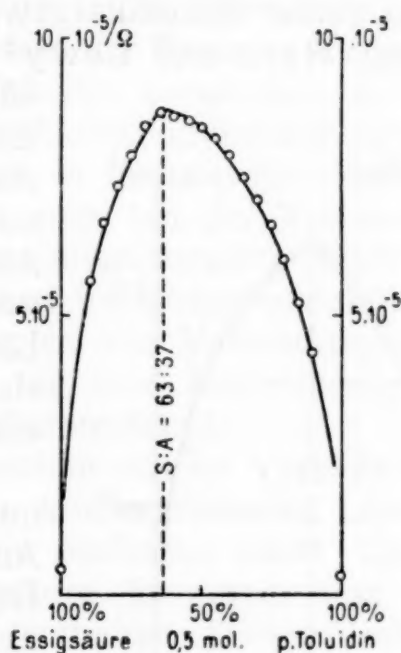
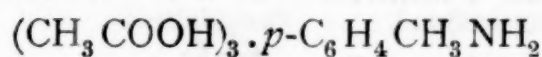


Fig. 8.

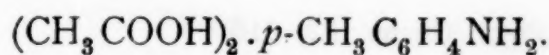
Das Maximum der Leitfähigkeit liegt in

4 molarer Lösung	bei	zirka	75%	Essigsäure
1.9	»	»	70%	»
0.5	»	»	65%	»
0.125 mol. ar.	»	»	55%	»

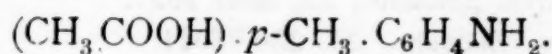
Während in der konzentriertesten Lösung eine Verbindung von



zu bestehen scheint, ergibt sich für die 1.9 molare Lösung eine Verbindung von 7 Essigsäure- mit 3 *p*-Toluidinmolekülen und für die 0.5 molare Lösung eine solche von



In der $\frac{1}{8}$ molaren Lösung bestehen fast nur mehr Moleküle von



Es zeigt sich demnach hier wie beim Anilin, daß die Essigsäure in zunehmender Konzentration ihren sauren Charakter teilweise einbüßt, also mehr Säuremoleküle mit derselben Anzahl basischer Moleküle zusammentreten.

Dieses Verhalten der Säure möchte ich durch ihr großes Assoziationsvermögen erklären.

Auf das große Assoziationsvermögen der Essigsäure wird in der Literatur wiederholt hingewiesen. Schon Beckmann¹ schloß auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol auf Assoziation; Herz und Lewy² stellten Verteilungsversuche von Essig-

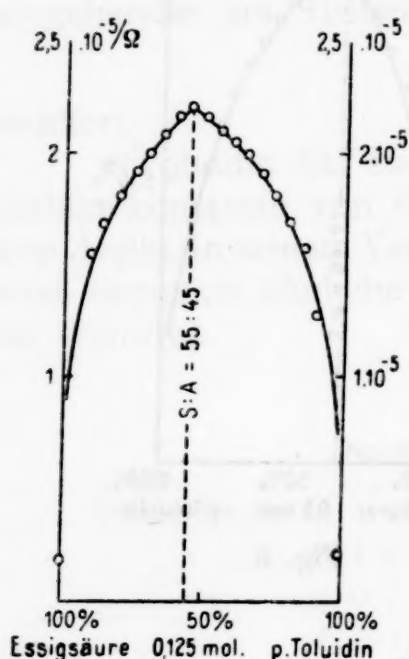


Fig. 9.

säure zwischen Wasser und Chloroform, Bromoform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlormethan, Herz und Fischer³ solche zwischen Wasser und Kohlwasserstoffen an. Alle diese Versuche führen zur Annahme von Doppelmolekülen der Essigsäure in Lösungsmitteln geringerer Dissoziationskraft, sie ließen aber selbst für die Möglichkeit einer weiteren Assoziation Raum.

Daß das komplexe Essigsäuremolekül nur einbasisch wirkt, läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Säuremoleküle Dipole⁴ vorstellen, die sich beim Assoziationsvorgang gerichtet einstellen und sich hierbei bis auf die saure Valenz des letzten Gliedes der Kette gegenseitig binden. Diese Assoziation stellt also keine chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Moleküle dar, sie wird vielmehr durch bloße Polarisierung benachbarter Moleküle hervorgerufen.⁵

Die Kraft, mit der sich derartige Dipole aneinanderketten, ist durch das Coulomb'sche Gesetz

$$P = \frac{e_1 \cdot e_2}{D \cdot r^2}$$

bestimmt und ist als Funktion von der Verdünnung durch

$$P = \frac{e_1 \cdot e_2}{D \cdot V^{2/3}}$$

gegeben. Sie nimmt mit fortschreitender Verdünnung ab, d. h. es bedarf einer immer geringeren Kraft, um die Assoziation zu verhindern.

¹ Beckmann, Phys. Chem., 22, 610.

² Zeitschr. f. Elektrochem., 11, 818 (1905).

³ B., 38, 1138.

⁴ P. Debye, Phys. Zeitschr., 22, 302, 1921.

⁵ Traube, Phys. Zeitschr., 22, 230, 1921.

So erklärt sich auch die Beobachtung, daß Essigsäure gegen 0·8 molare Ammoniaklösung keine Assoziation zeigt, damit, daß Ammoniak eben eine relativ starke Base ist, während selbst verdünntere Lösungen schwächerer Basen wie Anilin oder *p*-Toluidin mit der Säure durch Assoziation, beziehungsweise Polarisierung verursachte Verschiebungen der Unstetigkeitspunkte aufweisen. Auch gegen die starken Alkylamine zeigt Essigsäure keine Assoziation, da eben die Tendenz dieser Amine (Affinität) zur Salzbildung die zur Assoziation führenden Kräfte der dipolaren Essigsäure leicht überwindet.

Faßt man die Untersuchungsergebnisse der Systeme Essigsäure-Anilin, beziehungsweise Essigsäure-*p*-Toluidin zusammen, so ergibt sich, daß in konzentrierteren Lösungen Molekularverbindungen mit mehr Essigsäure im Molekül bestehen als in den verdünnteren. Das assoziierte Essigsäuremolekül verhält sich bei der Verbindungsbildung wie das einfache. Beim Assoziationsvorgang findet eine Absättigung der Wertigkeiten der einzelnen Essigsäuremoleküle statt und nur eine Valenz bleibt im Komplex zur Verbindungs(Salz)-bildung frei. Dieses Verhalten spricht für eine kettenförmige Aneinanderreihung der polarisierten Essigsäuremoleküle.

Essigsäure vereinigt sich mit *p*-Toluidin nur im Verhältnis von einem zu einem Molekül, wobei das in konzentrierteren Lösungen assoziierte Essigsäuremolekül nur für ein einfaches zählt. Dadurch ergeben sich Verbindungen, die Essigsäure in einem von ihrem Assoziationsgrad abhängigen Verhältnis enthalten. Dieses Verhältnis zu *p*-Toluidin stellt sich für viermolare alkoholische Lösungen auf etwa 3:1 und nähert sich schon bei einer $\frac{1}{8}$ -Molarität ganz dem Werte 1:1. Daß dieser Wert nicht völlig erreicht wird, hat seine Ursache in den geringen basischen Eigenschaften des *p*-Toluidins.

Essigsäure-Monomethylanilin.

Tabelle IX.

Graph. Darstellung Fig. 10.

Konzentration a) 0·3 molar. Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.

» b) 0·1 » » » H. (v.) Airoldi.

Molarprocente		Leitfähigkeit $\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	Leitfähigkeit $\kappa_b \cdot 10^6 \Omega$	Verbindungen
Säure	Amin			
100	—	0·15	—	
95	5	0·50	2·99	
90	10	0·74	3·37	
85	15	—	3·73	
80	20	1·03	4·00	
75	25	—	4·26	
70	30	1·16	4·40	
65	35	1·23	4·51	
60	40	1·28	4·52	3:2

(Zu Tabelle IX.)

Molarprozent Säure	Amin	Leitfähigkeit		Verbindungen
		$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^6 \Omega$	
55	45	1.27	4.40	
50	50	1.23	4.30	
45	55	1.25	4.26	
40	60	1.24	4.27	
35	65	1.23	4.30	1:2
30	70	1.16	4.16	
25	75	1.11	3.70	
20	80	1.04	3.47	
15	85	—	3.11	
10	90	0.82	2.72	
5	95	—	2.20	
—	100	0.15	0.85	

Wie beim Anilin lassen sich auch hier mit der Leitfähigkeitsmethode zwei Verbindungen nachweisen, die aber größere Komplexe als dort vorstellen:

1. $(\text{CH}_3 \cdot \text{COOH})_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2$ und

2. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2$.

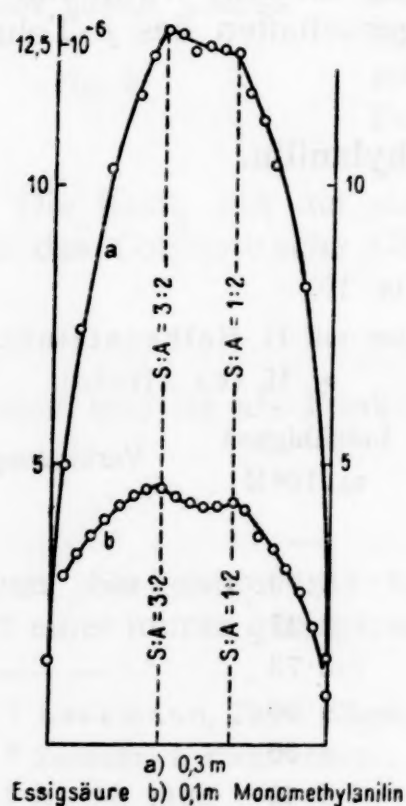


Fig. 10.

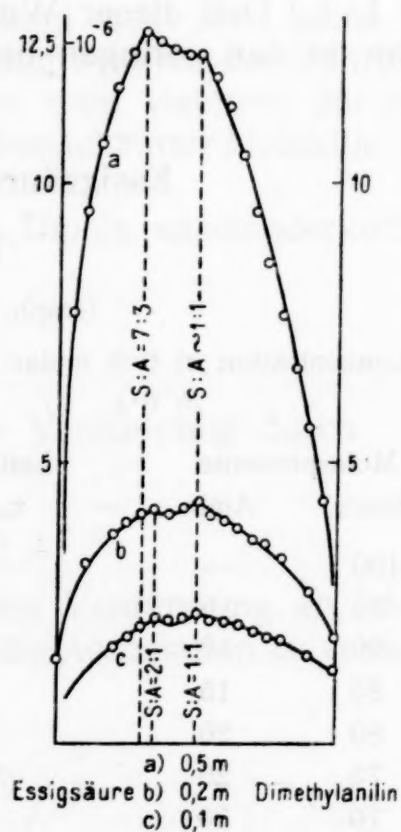


Fig. 11.

Essigsäure-Dimethylanilin.**Tabelle X.**

Graph. Darstellung Fig. 11.

Konzentration a) 0·5 molar. Nach Versuchen mit F. Pfaff.

» b) 0·2 » » » B. Pirnat.

» c) 0·1 » » » » »

Molarprocente		Leitfähigkeit			Verbindungen
Säure	Amin	$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^6 \Omega$	
100	—	—	1 50	—	
95	5	0·77	—	—	
90	10	0·95	3·19	—	
85	15	1·07	—	—	
80	20	1·17	3·73	1·73	
75	25	1·23	3·93	1·88	
70	30	1·27	4·07	2·08	
65	35	1·25	4·11	2·20	2 : 1
60	40	1·24	4·07	2·16	
55	45	1·23	4·21	2·21	
50	50	1·23	4·29	2·26	1 : 1
45	55	1·19	4·00	2·20	
40	60	1·14	3·97	2·15	
35	65	1·05	3·83	2·10	
30	70	0·95	3·65	2·01	
25	75	0·86	3·59	1·93	
20	80	0·76	3·30	1·84	
15	85	0·67	—	—	
10	90	0·56	2·64	1·53	
5	95	0·43	—	—	
—	100	0·09	0·46	0·5	

Die beiden feststellbaren Verbindungen sind:

1. $(\text{CH}_3 \cdot \text{COOH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Die erste wird durch ein Maximum in den Kurven angegeben, das infolge der Assoziation der Essigsäure in 0·5 molarer Lösung auf den Punkt mit 70% Säure fällt; die zweite läßt sich an der unsteten Richtungsänderung der Kurven im äquimolaren Punkt erkennen.

Dimethylanilin verhält sich bei der Verbindungsbildung mit Essigsäure ganz wie das Anilin.

Essigsäure- α -Naphthylamin.

(Zu Tabelle XI.)

Die Messungen führen zu keinen einfachen Verbindungen entsprechenden Verhältniszahlen. Es tritt für a ein Maximum der Leitfähigkeit bei 70% Essigsäure und 30% α -Naphthylamin und eine

Diss.-Konst. (gegen H_2O) $K = 0.9 \cdot 10^{-11.1}$

Tabelle XI.

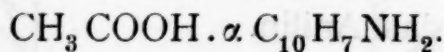
Graph. Darstellung Fig. 12.

Konzentration a) 1 molar. Nach Versuchen mit M. Eckmann.

» b) 0.1 » » » » B. Pirnat.

Molarprocente		Leitfähigkeit		Verbindungen
Säure	Amin	κ_a	κ_b	
100	—	$0.4 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}$	$1.11 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}$	
95	5	2.27	—	
90	10	3.06	3.12	
80	20	3.91	3.72	
75	25	4.17	—	
70	30	4.27	4.25	70 : 30 ad a
65	35	4.26	4.40	
60	40	4.22	4.55	
55	45	4.17	4.63	
50	50	4.08	4.66	1 : 1 » b
45	55	4.05	4.50	45 : 55 » a
40	60	3.78	4.49	
35	65	3.48	4.56	1 : 2 » b
30	70	3.27	4.41	
25	75	2.90	4.32	
20	80	2.65	3.87	
10	90	2.03	3.08	
5	95	1.49	—	
—	100	0.52	1.18	

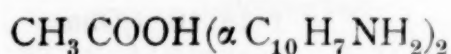
unstete Richtungsänderung der Leitfähigkeitskurve bei 45% Essigsäure und 55% α -Naphthylamin auf. In dieser Konzentration sind demnach durchschnittlich einerseits 2 bis 3 Moleküle Essigsäure mit 1 Molekül α -Naphthylamin, andererseits 1 Molekül Essigsäure mit 1 bis 2 Molekülen α -Naphthylamin zu Verbindungen vereinigt. Nach dem Vorausgegangenen ist die einmolare Essigsäure durchschnittlich zu Doppelmolekülen assoziiert, und da diese Assoziation durch ganz schwache Basen wie α -Naphthylamin kaum gestört wird, entspricht dem Leitfähigkeitsmaximum in diesem Fall eine Verbindung von zirka 1 Doppelmolekül Essigsäure mit einem Molekül α -Naphthylamin oder in weitgehender Verdünnung eine solche von



Befinden sich nur 45 Teile einmolarer Essigsäure neben 55 Teilen einer anderen Lösung, so ist die Gesamtlösung in bezug auf Essigsäure 0.45 molar. Ist in dieser Konzentration etwa die Hälfte der

¹ Farmer und Warth, Journ. Chem. Soc., 85, 1713, 1905.

Essigsäure zu Doppelmolekülen assoziiert; so weist die Unstetigkeit der Kurve bei 45% wohl auf eine Verbindung von



in weitgehenden Verdünnungen; was durch die Aufnahme der *b*-Kurve (0.1 mol. Lösungen) bestätigt werden konnte.

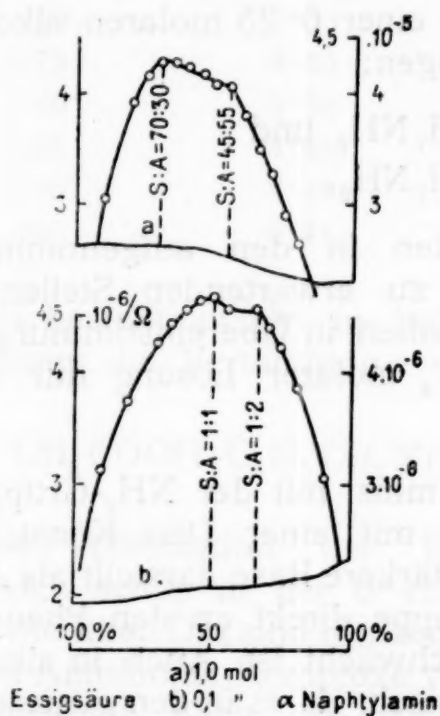


Fig. 12.

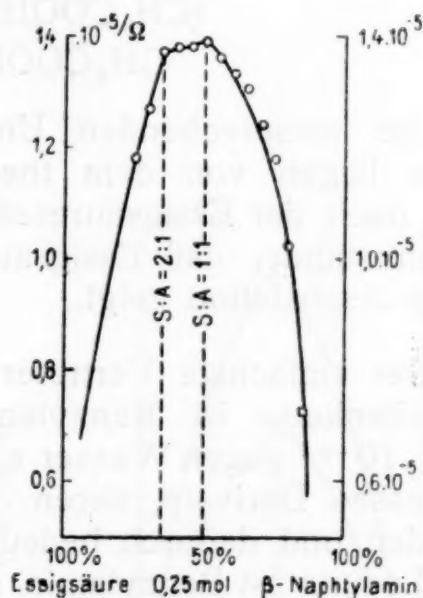


Fig. 13.

Essigsäure- β -Naphthylamin.

Diss.-Konst. $K = 2 \cdot 10^{-10}$.

Tabelle XII.

Nach Versuchen mit M. Eckmann.

Konzentration $1/4$ molar.

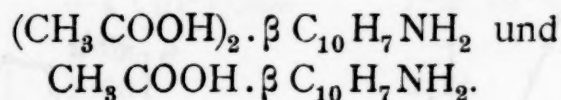
Graph. Darstellung Fig. 13.

Molarprocente		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
100	—	$0.14 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}$	
75	25	1.18	
70	30	1.27	
65	35	1.37	2 : 1
60	40	1.38	
55	45	1.38	
50	50	1.39	1 : 1
45	55	1.36	
40	60	1.33	
35	65	1.30	
30	70	1.24	

(Zu Tabelle XII.)

Molarprocente		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
25	75	$1 \cdot 18 \cdot 10^{-5} / \text{Ohm}$	
20	80	1.05	
10	90	0.73	
—	100	0.47	

Es ergeben sich bei Anwendung einer 0.25 molaren alkoholischen Versuchslösung zwei Verbindungen:



Die entsprechenden Unstetigkeiten in den aufgenommenen Kurven liegen von dem theoretisch zu erwartenden Stellen nur mäßig nach der Essigsäureseite verschoben in Übereinstimmung mit dem Umstande, daß Essigsäure in $\frac{1}{4}$ molarer Lösung nur mehr geringe Assoziation zeigt.

Der einfachste Vertreter eines Amins mit der NH_2 -Gruppe in der Seitenkette ist Benzylamin, das mit einer Diss.-Konst. $k = 2 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$ ¹ gegen Wasser eine viel stärkere Base darstellt als Anilin und dessen Derivate, deren Aminogruppe direkt an den Phenylrest gebunden und dadurch bedeutend geschwächt ist. Auch in alkoholischer Lösung ist Benzylamin stark basisch, da es in den gemessenen Konzentrationen die Assoziation der Essigsäure weitgehend aufhebt. Nur in höheren Konzentrationen kommt es zu verhältnismäßig geringen Verschiebungen des Maximums der Leitfähigkeit in Gebiete, die mehr Säure enthalten als der Verbindung des Amins mit Essigsäure entspricht.

Essigsäure-Benzylamin.

Tabelle XIII.

Nach Versuchen mit H. Evers.

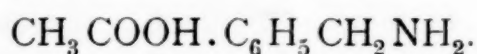
Konzentration		Graph. Darstellung Fig. 14.	
a) 0.425 molar.		» » » 14.	
» b) 0.20 »		» » » 14.	
Molarprocente		Leitfähigkeit	Verbindung
Säure	Amin		
100	—	$0.017 \cdot 10^{-4} / \text{Ohm}$	$0.012 \cdot 10^{-4} / \text{Ohm}$
95	5	—	—
90	10	4.14	2.50
80	20	6.00	3.98
75	25	6.92	4.50
70	30	7.68	5.02
65	35	8.26	5.46
60	40	8.90	5.81
55	45	8.97	6.05

¹ Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem., 13, 191, 1894.

(Zu Tabelle XIII.)

Molarprozent		<i>a</i>	<i>b</i>	Verbindung
Säure	Amin	Leitfähigkeit		
50	50	$8 \cdot 95 \cdot 10^{-4}$ Ohm	$6 \cdot 31 \cdot 10^{-4}$ Ohm	1 : 1
45	55	8·70	6·05	
40	60	8·00	5·75	
35	65	7·85	5·37	
30	70	7·30	4·91	
25	75	6·20	4·38	
20	80	5·50	3·81	
15	85	4·45	3·12	
10	90	3·48	2·35	
—	100	0·41	0·40	

Es besteht mithin in beiden Konzentrationen die Verbindung



Die Assoziation der Essigsäure macht sich schon in der 0.425 molaren Lösung merkbar. Das sind Konzentrationen, in denen Ammoniak Komplexe von Essigsäuremolekülen nach den vorausgegangenen Messungen noch vollständig in Einzelmoleküle zerlegt. Obwohl in wässriger Lösung Benzylamin eine höhere Diss.-Konst. aufweist als Ammoniak, scheint in alkoholischer Lösung die Neigung des Benzylamins zur Bildung von Acetaten eine geringere als die des Ammoniaks zu sein.

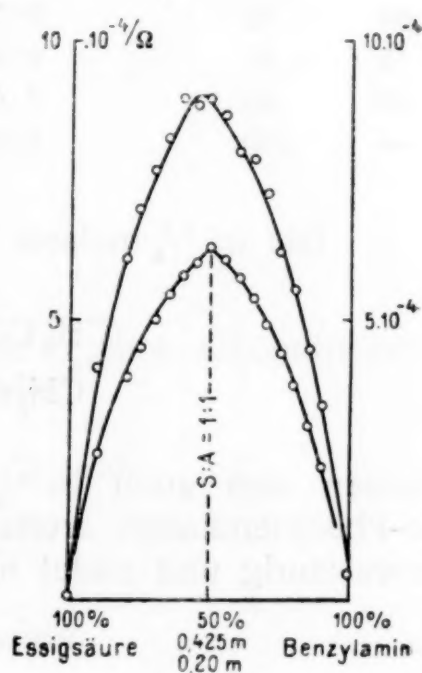


Fig. 14.

Essigsäure-o-Phenylendiamin.

Tabelle XIV.

Graph. Darstellung Fig. 15.

Konzentration a) 0.255 molar. Nach Versuchen mit H. Evers.

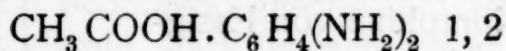
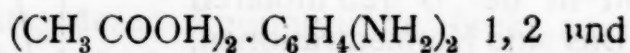
» b) 0.125 » » » » M. Eckmann.

Molarprozent		<i>a</i>	<i>b</i>	Verbindungen
Säure	Amin	Leitfähigkeit		
100	—	$0 \cdot 10 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}$	$0 \cdot 13 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}$	
95	5	—	1.22	
90	10	3.16	—	
85	15	—	2.04	
80	20	4.30	—	
75	25	4.64	2.39	

(Zu Tabelle XIV.)

Molarprozent		a	Leitfähigkeit	b	Verbindungen
Säure	Amin				
70	30		$4 \cdot 93 \cdot 10^{-5} / \Omega \text{m}$	$2 \cdot 56 \cdot 10^{-5} / \Omega \text{m}$	
65	35		5.00	2.69	2 : 1
60	40		4.91	2.73	
55	45		5.00	2.74	
50	50		5.15	2.77	1 : 1
45	55		4.95	2.73	
40	60		4.79	2.60	
35	65		4.63	2.62	
30	70		4.40	2.47	
25	75		4.08	2.39	
20	80		3.76	2.18	
15	85		3.30	—	
10	90		2.61	—	
—	100		0.08	—	

Die in $\frac{1}{4}$ molarer Lösung bestehenden Verbindungen



lassen sich auch in $\frac{1}{8}$ molarer alkoholischer Lösung nachweisen. *o*-Phenylendiamin erweist sich mithin der Essigsäure gegenüber als zweisäurig und bildet neutrale und basische Verbindungen.

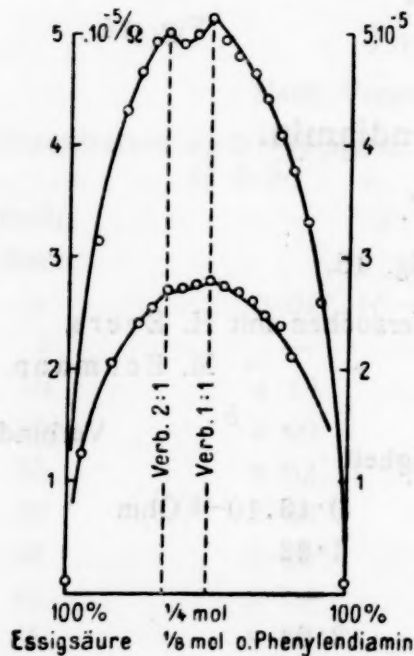


Fig. 15.

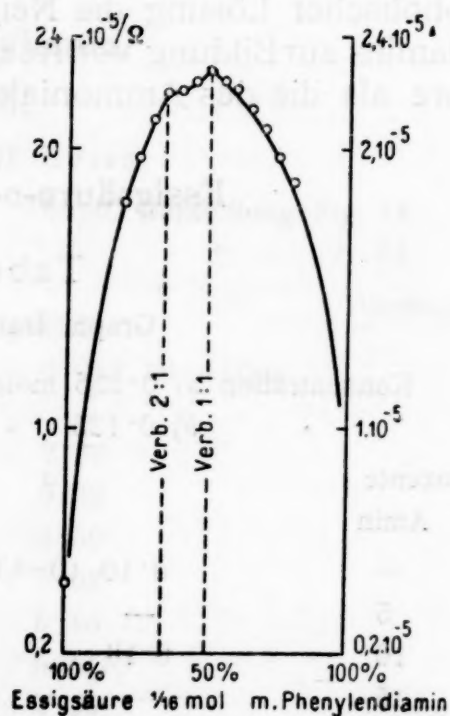


Fig. 16.

Essigsäure-*m*-Phenylendiamin.

Tabelle XV.

Nach Versuchen mit M. Eckmann.

Konzentration $\frac{1}{16}$ molar.

Graph. Darstellung Fig. 16

Molarprozent		Leitfähigkeit	Verbindungen
Säure	Amin		
100	—	$0.15 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}$	
80	20	1.81	
75	25	1.97	
70	30	2.11	
65	35	2.20	2 : 1
60	40	2.21	
55	45	2.24	
50	50	2.28	1 : 1
45	55	2.24	
40	60	2.21	
35	65	2.14	
30	70	2.07	
25	75	1.97	
20	80	1.89	

Auch hier wurden bei Anwendung von $\frac{1}{16}$ mol. alkoholischer Versuchslösung zwei Verbindungen festgestellt:

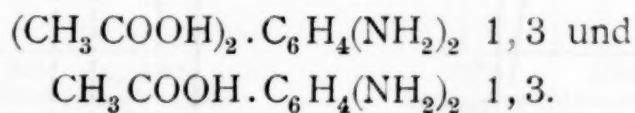
Essigsäure-*p*-Phenylendiamin.

Tabelle XVI.

Graph. Darstellung Fig. 17 bis 20.

Konzentration a) 0.25 molar. Nach Versuchen mit M. Eckmann.

» b) 0.27 » » » H. Evers.

» c) 0.125 » » » » »

» d) 0.063 » » » » »

Molarprozent		a	b	c	d	Ver-
Säure	Amin	Leitfähigkeit				bindungen
100	—	0·018·10 ^{—4}	0·014·10 ^{—4}	0·012·10 ^{—4}	0·08·10 ^{—5} Ohm	
90	10	1·51	1·75	0·83	4·56	
80	20	2·21	2·45	1·17	5·95	
75	25	2·44	2·70	1·27	6·50	
70	30	2·54	2·86	1·35	6·93	
65	35	2·70	2·96	1·40	7·28	2 : 1
60	40	2·74	3·05	1·45	7·50	
55	45	2·76	3·09	1·48	7·38	
50	50	2·75	3·15	1·51	7·60	1 : 1

(Zu Tabelle 16.)

Molarprozent Säure Amin		a	b	c	d	Ver- bindungen
		Leitfähigkeit				
45	55	$2.70 \cdot 10^{-4}$	$3.06 \cdot 10^{-4}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$7.32 \cdot 10^{-5}$	Ohm
40	60	2.61	2.95	1.43	7.30	
35	65	2.53	2.80	1.37	7.01	
30	70	2.41	2.65	1.31	6.74	
25	75	2.25	2.47	1.24	6.38	
20	80	2.01	2.28	1.15	5.83	
15	85	—	1.97	1.05	5.20	
10	90	1.47	1.55	0.83	4.18	
—	100	0.044	0.045	0.036	0.36	

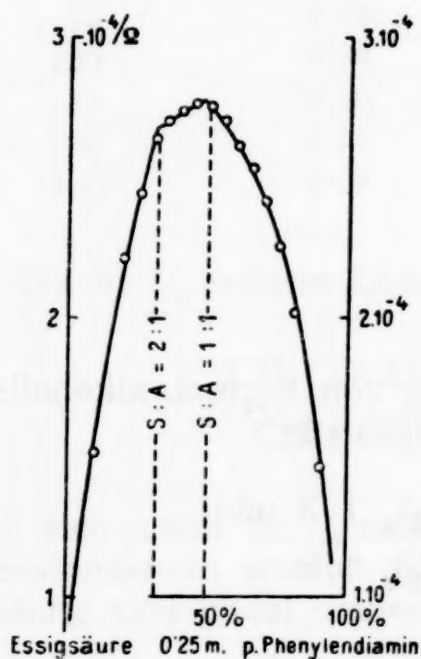


Fig. 17.

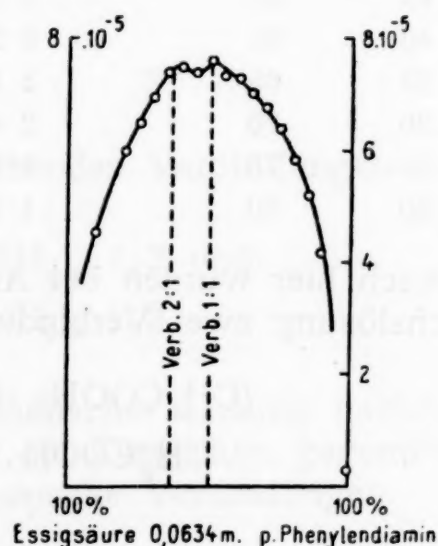


Fig. 18.

Die mit der Leitfähigkeit nachgewiesenen Verbindungen sind:

1. $(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ 1, 4,
2. $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ 1, 4.

Die Maxima liegen meist scharf bei 50%. Die Verbindung 2:1 ist erst bei weitergehender Verdünnung (zirka $\frac{1}{16}$ mol.) gut nachweisbar, was auf stufenweise Dissoziation des Diamins schließen läßt: erst bei großer Verdünnung wird die nur mehr ganz schwach basische zweite NH_2 -Gruppe elektrolitisch abdissoziiierbar. Der Umstand, daß die zweite Aminogruppe erst in größerer Verdünnung deutlich wirksam wird, mithin in höheren Konzentrationen zum Verschwinden kommt, fügt sich gut in die Beobachtungen von Kremann¹ ein, der in Messungen von Schmelzen, also in höchster Konzentration, das *p*-Derivat nur mehr einsäurig vorfand.

¹ R. Kremann, G. Weber und K. Zechner. Monatsh. f. Chem. 46, 193, 1925.

Der Vergleich der Lösungen von allen drei Derivaten ergibt, daß sich die Phenylendiamine, hinreichende Verdünnung vorausgesetzt, der Essigsäure gegenüber ein- und zweisäurig verhalten.

Als Vertreter von Säureamiden wurden Acetamid und Harnstoff in den Bereich der Untersuchungen gezogen. Beide zeigen in wässriger Lösung nur mehr sehr geringe basische Eigenschaften; die Diss.-Konst. für Harnstoff beträgt darin nach Walker und Wood¹ $K=1.5 \cdot 10^{-14}$, die des Acetamids nach Walker² $K=3 \cdot 1 \cdot 10^{-15}$. Es ist also mit schwachen Säuren kaum noch eine Verbindungsbildung zu erwarten, beziehungsweise muß eine derartige Verbindung einer äußerst weitgehenden solvolytischen Spaltung, die im Grenzfall dem vollständigen Zerfall in Base und Säure gleichkommt, unterliegen.

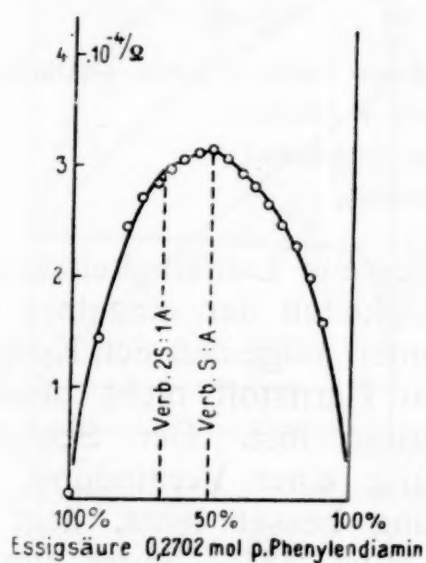


Fig. 19.

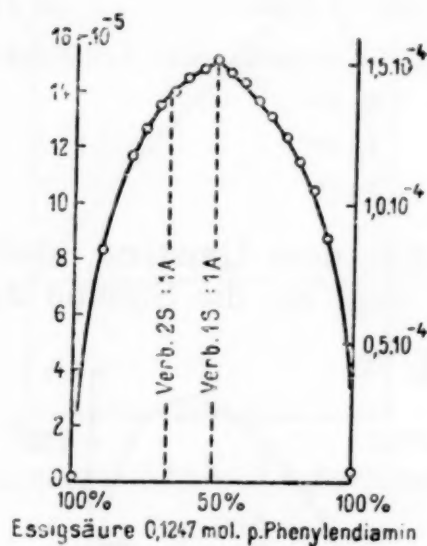


Fig. 20.

Essigsäure-Harnstoff.

Tabelle XVII.

Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.

Konzentration 0.5 molar.

Graph. Darstellung Fig. 21

	Molarprozente		Leitfähigkeit			Verbindung
	Säure	Amin	κ	κ_S	κ_B	$\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$
100	—	—	$1.20 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}$	$1.20 \cdot 10^{-6}$	$0.24 \cdot 10^{-6}$	$1.20 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}$
90	10	—	2.13			
80	20	—	2.75	1.15	0.74	1.65
75	25	—	2.98			
70	30	—	3.24			
65	35	—	3.50			
60	40	—	3.63	1.10	1.40	2.25

¹ Walker und Wood, Journ. Chem. Soc., 83, 484, 1903.

² Walker, Zeitschr. f. phys. Chem., 4, 319

(Zu Tabelle XVII.)

Molarprozent			Leitfähigkeit			Ver- bindung
Säure	Amin	κ	κ_S	κ_B	$\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$	
55	45	$3.78 \cdot 10^{-6}$ Ohm				
50	50	2.98			$2.50 \cdot 10^{-6}$ Ohm	1:1
45	55	4.08				
40	60	4.15	$1.03 \cdot 10^{-6}$	$1.92 \cdot 10^{-6}$	2.70	
35	65	4.25				
30	70	4.30				
25	75	4.20				
20	80	4.26	0.93	2.43	3.11	
10	90	3.99	0.87	2.65	3.28	
5	95	—	0.75	2.78	3.29	
—	100	2.90	0.24	2.90	2.90	

κ = gemessene Leitfähigkeit des Systems Säure + Amin + Alkohol.

κ_S = » » » der Säure + Alkohol,

κ_B = » » » » Base + Alkohol,

κ_A = » » » des Alkohols.

Aus dem Umstand, daß die gemessene Leitfähigkeitskurve κ höher liegt als die Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Kom-

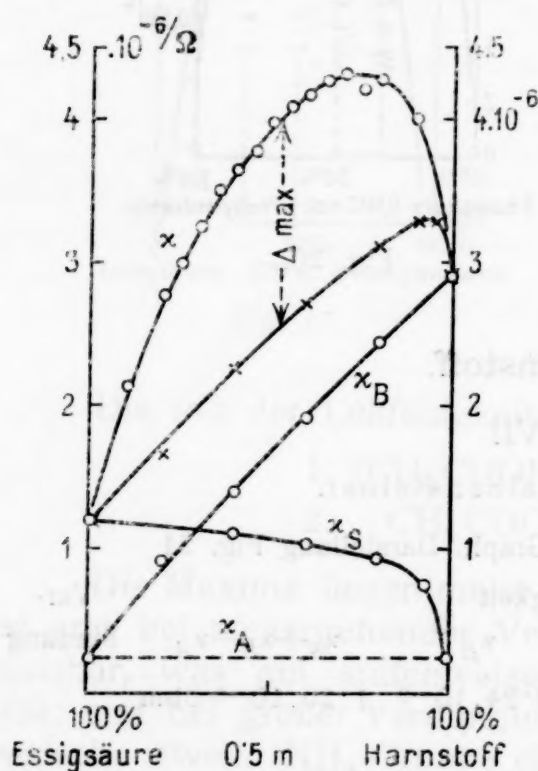
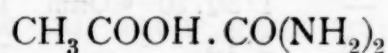


Fig. 21.

ponenten, folgt, daß sich Essigsäure neben Harnstoff nicht ohne Veränderung löst. Der Schluß auf Bildung einer Verbindung, deren Lösung besser leitet, liegt nahe. Bei etwa 48% Säure wird die Differenz aus $\kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A) = \Delta$ am größten. Das ist offenbar der Punkt, in welchem die Leitfähigkeit erhöhende Verbindung am reichlichsten vorhanden ist und mithin auch das Verbindungsverhältnis der Essigsäure mit Harnstoff in 0.5 molarer alkoholischer Lösung bestimmt: es liegt die äquimolare Verbindung

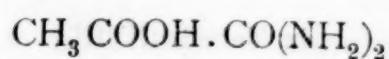


vor.

Essigsäure-Harnstoff.

(Zu Tabelle XVIII.)

Auch hier überhöhen die gemessenen κ -Werte diejenigen von $(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$. Die Differenz Δ wird zwischen 60 und 50% Essigsäure am größten, was wiederum die Existenz einer Verbindung von



in 0·3 molarer alkoholischer Lösung wahrscheinlich macht. Der flache Verlauf der Kurven in der Gegend der Verbindungsbildung deutet auf einen weitgehenden solvolytischen Zerfall.

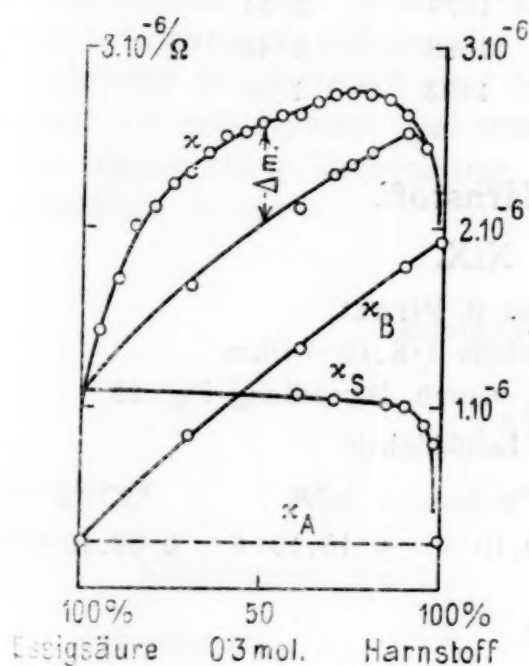


Fig. 22.

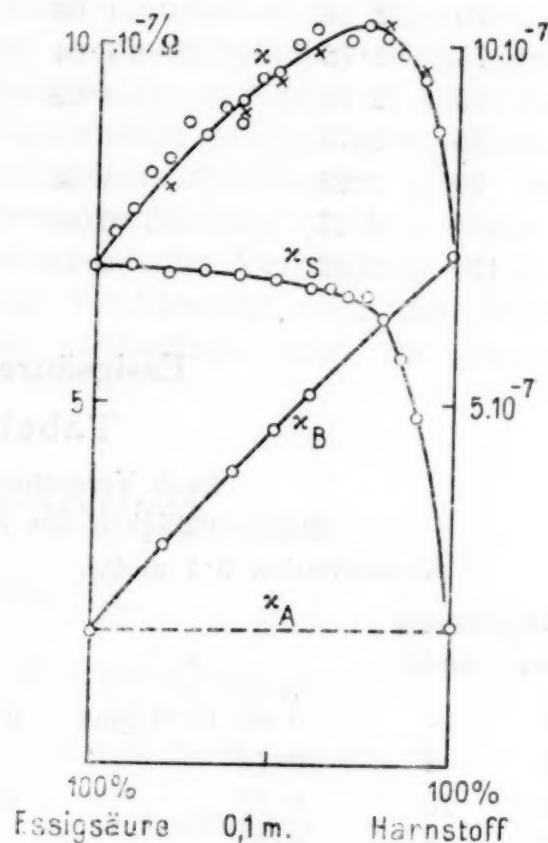


Fig. 23.

Tabelle XVIII.

Nach Versuchen mit B. Pirnat.

Konzentration 0·3 molar.

Graph. Darstellung Fig. 22

Molarprocente		Leitfähigkeit				Ver- bindung
Säure	Amid	κ	κ_S	κ_B	$\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$	
100	—	$1 \cdot 12 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}$	$1 \cdot 12 \cdot 10^{-6}$	$0 \cdot 25 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 12 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}$	
95	5	1·43				
90	10	1·73				
85	15	1·98				
80	20	2·10			1·53	
75	25	2·25				
70	30	2·31	1·10	0·82	1·87	
65	35	2·32				
60	40	2·49			1·87	
55	45	2·52				1:1
50	50	2·57				
45	55	2·61				

(Zu Tabelle XVIII.)

Molarprozent		%	Leitfähigkeit			Ver- bindung
Säure	Amid		$\%_S$	$\%_B$	$\%_S + \%_B - \%_A$	
40	60	$2.65 \cdot 10^{-6}$ Ohm	$1.07 \cdot 10^{-6}$	$1.30 \cdot 10^{-6}$	$2.12 \cdot 10^{-6}$ Ohm	
35	65	2.70				
30	70	2.74	1.06	1.49	2.30	
25	75	2.75	1.04	1.57	2.36	
20	80	2.75	1.03	1.64	2.42	
15	85	2.73				
10	90	2.63	1.02	1.77	2.54	
5	95	2.45	0.90	1.83	2.48	
—	100	1.93	0.25	1.93	1.93	

Essigsäure-Harnstoff.

Tabelle XIX.

Nach Versuchen mit B. Pirnat.

Eigenleitfähigkeit des Alkohols $1.8 \cdot 10^{-7}$ Ohm.

Konzentration 0.1 molar.

Graph. Darstellung Fig. 23

Molarprozent		%	Leitfähigkeit		
Säure	Amid		$\%_S$	$\%_B$	$\%_S + \%_B - \%_A$
100	—	$0.69 \cdot 10^{-6}$ Ohm	$0.69 \cdot 10^{-6}$	$0.18 \cdot 10^{-6}$	$0.69 \cdot 10^{-6}$ Ohm
95	5	0.74			
90	10	0.77	0.69		
85	15	0.82			
80	20	0.84	0.68	0.30	0.80
75	25	0.85	0.69		
70	30	0.87	0.68		
65	35	0.91	0.68		
60	40	0.92	0.68	0.40	0.90
55	45	0.95	0.68		
50	50	0.96	0.67	0.46	0.95
45	55	1.00	0.66		
40	60	1.02	0.66	0.51	0.99
35	65	—	0.65		
30	70	1.00			
25	75	1.03	0.62		
20	80	1.01	0.60	0.61	1.03
15	85	0.99	0.56		
10	90	0.95	0.48	0.66	0.96
5	95	0.88			
—	100	0.71	0.18	0.71	0.71

In 0.1 molar. Lösung werden die Leitfähigkeitskurven für $\%_S$ und für $(\%_S + \%_B - \%_A)$ innerhalb der Meßfehler identisch. Demnach besteht in dieser Verdünnung die in höheren Konzentrationen festgestellte Verbindung nicht mehr. Als Ursache der Unbeständigkeit

ist wohl solvolytische Spaltung anzunehmen, die um so wahrscheinlicher ist, als Harnstoff auch gegen Wasser nur äußerst schwach basische Eigenschaften aufweist.

Vergleicht man diese Versuchsergebnisse mit den Resultaten, die R. Kremann¹ erzielte, so ist die Abhängigkeit der Verbindungsbildung von der Konzentration noch deutlicher zu erkennen. Aus der Schmelze, das ist aus der höchstmöglichen Konzentration, scheidet sich die Verbindung 2 Essigsäure—1 Harnstoff ab, während in mittelstarken Lösungen das äquimolare Mischungsverhältnis der Komponenten die größten Leitfähigkeitserhöhungen gibt. Ist in diesen Lösungen mithin die Normalverbindung (2:1) so gut wie vollständig in Harnstoff und in die basische Verbindung (1:1) zerfallen, so solvolysiert bei weiterer Verdünnung auch die basische oder äquimolare Verbindung, bis schließlich auch ihr Nachweis unmöglich wird.

Essigsäure-Acetamid.

Tabelle XX.

Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.

Konzentration 1 molar.

Graph. Darstellung Fig. 24.

Molarprozente		Leitfähigkeit	
Säure	Amid	κ	κ_B
100	—	$2 \cdot 42 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}$	$0 \cdot 29 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}$
90	10	5·24	
80	20	8·82	5·42
70	30	11·14	
60	40	13·65	10·65
50	50	16·40	
40	60	19·07	15·82
30	70	21·45	
20	80	23·68	19·99
10	90	25·55	
—	100	25·84	25·84

Die Kurve der κ -Werte verläuft fast linear und erhebt sich nirgends um mehr als um den Betrag der Leitfähigkeit der entsprechenden Essigsäureverdünnung über die Leitfähigkeitskurve der Acetamidkomponente. Es besteht mithin zwischen Acetamid und Essigsäure keine Verbindung.

¹ R. Kremann, G. Weber und K. Zechner, l. c.

Essigsäure-Acetamid.

Tabelle XXI.

Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.

Eigenleitfähigkeit des Alkohols $1 \cdot 0 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm}$.

Konzentration 0.3 molar.

Graph. Darstellung Fig. 24

Molarprozent		Leitfähigkeit			
Säure	Amid	κ	κ_S	κ_B	$\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$
100	—	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-6}/\text{Ohm}$	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}$
90	10	1.84			
80	20	2.72			
60	40	4.14	1.05	3.00	3.95
50	50	4.85		3.82	
40	60	5.75		1.60	
30	70	6.50	1.04	5.45	9.39
20	80	7.18	1.01	6.22	7.03
10	90	8.00	0.98	7.03	7.91
5	95	7.92	0.86	7.20	7.96
—	100	7.45	0.10	7.45	7.45

Die Werte von $\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$ sind durchgehends nur unwesentlich niedriger als die Werte von κ . Die auftretende ganz geringfügige Differenz liegt innerhalb der Versuchsfehler und läßt einen Schluß auf Verbindungsbildung nicht zu.

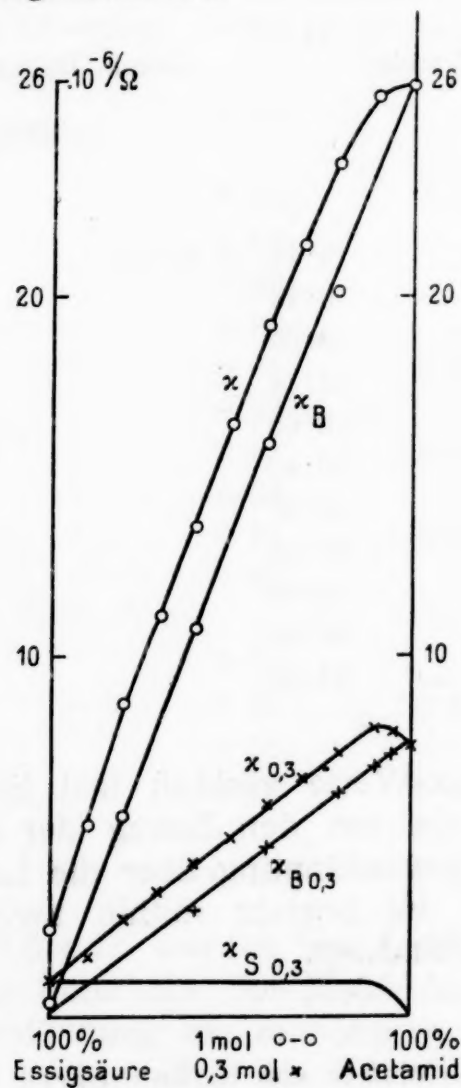


Fig. 24.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen wurde das Verhältnis festgestellt, nach welchem Essigsäure mit Ammoniak, Äthylamin, Diäthylamin, Anilin, *p*-Toluidin, Mono- und Dimethylanilin, Benzylamin, α - und β -Naphthylamin, *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, Harnstoff und Acetamid in alkoholischer Lösung in Verbindungen eingeht.

Das Verbindungsverhältnis entsprach in den meisten Fällen der Wertigkeit der Amine. Zu Verbindungen in anderen Verhältnissen vereinigen sich noch die Aniline und Naphthylamine; keine Verbindungen bildet in den gemessenen Konzentrationen Acetamid und nur in höheren Konzentrationen vereinigt sich Harnstoff mit Essigsäure.

Gelegentlich der Kombination der Essigsäure mit ganz schwachen Basen wurde die Assoziation der Säure festgestellt und als Polarisierungserscheinung beschrieben. Der Grad der Assoziation läßt sich für die jeweilig untersuchte Konzentration aus dem Vergleich des Verhaltens der konzentrierteren Lösungen mit demjenigen der verdünntesten, die keine Assoziation aufweisen, ohne weiteres feststellen.

Der Assoziationsgrad der Säure ist nicht bloß durch die Konzentration der Lösung, in der sie sich befindet, sondern auch durch die mehr oder minder stark negativen Eigenschaften des Lösungsgenossens (Amins) bestimmt. Hieraus ergibt sich die Bedeutung der Messungen von Grenzleitfähigkeiten, beziehungsweise der Bestimmung des Dissoziationsgrades der organischen Säuren und Amine in alkoholischer (nichtwässriger) Lösung, die derzeit in Angriff genommen ist.

Über die Hygroskopizität des Alkohols wurden Versuche angestellt, die ergeben, daß die durch die Leitfähigkeit nachweisbare Verunreinigung desselben beim offenen Stehen an der Luft eine verhältnismäßig geringfügige ist. Viel stärker macht sich im Leitvermögen die Verunreinigung, die der Alkohol beim Umgießen im dünnen Strahl, beziehungsweise beim Ausfließen (Tropfen) lassen aus Büretten usw. erleidet, bemerkbar.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal für die Überlassung von Räumlichkeiten und Apparaturen sowie Herrn Professor Dr. Hans Benndorf für die Beistellung von Geräten zu dieser Arbeit ergebenst zu danken. Herrn Professor Dr. Robert Kremann erlaube ich mir, für die Überlassung von Raum und Apparatur sowie für manche wertvolle Ratschläge während dieser Arbeit den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XIII. Zur Chemie der Rinden

IV. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen herausgegeben von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1926)

11. Rainweide.

(*Ligustrum vulgare* L.)

(Bearbeitet von Auguste Werner.)

Zur Verarbeitung gelangten $3\frac{1}{2}$ kg lufttrockene, im Juli gesammelte Rinde von dünnen Zweigen (aus Neuwaldegg) und ebenso viel im Winter gesammelte Rinde von älteren Ästen (aus Klosterneuburg); ein auffallender Unterschied in den Ausbeuten war bei den beiden Materialien nicht feststellbar.

Die Rinde der Rainweide ist schon mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen.¹ Bei der Durchführung des gewöhnlich benützten Untersuchungsverfahrens² zeigte sich die Erscheinung, daß der alkoholische Auszug beim Erkalten einen relativ reichlichen Niederschlag (*N*) abschied, der abfiltriert und getrennt untersucht wurde, während man die Lösung der gebräuchlichen Weiterverarbeitung unterzog.

Der grüngefärbte, feinpulverige Niederschlag (*N*) wurde in der Weise aufgearbeitet, daß man ihn mehrfach mit nicht zu großen Mengen siedenden Alkohols behandelte, wobei ein Teil (*P*) in Lösung geht, während der andere *Q* als ölige, beim Erkalten wachsartig erstarrende Masse zurückbleibt. Der Anteil *Q* wurde durch Umkrystallisieren aus Äther unschwer von den beigemengten Chlorophyllabkömmlingen befreit und die nunmehr weiße Substanz durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von Resten des Anteils *Q* befreit. Der Schmelzpunkt konnte bis auf 63° gebracht werden, doch hinderte Substanzmangel eine weitere Untersuchung. Wahrscheinlich liegt Palmitinsäurecerylester vor (siehe unten). Der Anteil *P* zeigte zunächst eine Schmelzlinie von 73 bis 77° , durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äther, dann aus Essigester und schließlich aus Benzin gelang es, ein in rosettenartig gruppierten Nadeln krystallisierendes Produkt vom konstanten Fp. 86 bis 87° zu erhalten.

¹ Wehmer, Chemie der Pflanzenstoffe, 1911, p. 599.

² Vgl. Monatshefte der Chemie, 44, 247 (1923).

Analyse:

3·196 *mg* Substanz gaben 3·640 *mg* H₂O, 9·570 *mg* CO₂, somit H = 12·75₀,
C = 81·66₀.

3·472 *mg* Substanz gaben 3·894 *mg* H₂O, 10·460 *mg* CO₂, somit H = 12·55₀,
C = 82·16₀.

Molekulargewicht nach Rast.

0·131 *mg* Substanz, 1·930 *mg* Kampfer, Depression 4·5°, M = 603.

0·150 *mg* » 2·854 *mg* » » 3·5°, M = 600.

Ber. für C₄₁H₇₂O₂: H = 12·16₀, C = 82·47₀, M = 596.

Das hohe Molekulargewicht, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse ließen vermuten, daß ein Ester einer hochmolekularen Fettsäure und eines ebensolchen Alkohols vorliege. Ein direkter Beweis dafür ließ sich allerdings nicht erbringen, da die Menge der reinen Substanz viel zu gering war, doch ließ sich die Frage indirekt durch Bearbeitung der Mutterlaugen klären, die sich bei den langwierigen Reinigungsprozessen der Substanzen *P* und *Q* in ziemlich reichlicher Menge ergeben hatten. Zu diesem Zwecke wurden die in den Mutterlaugen vorhandenen Stoffmengen mit alkoholischer Lauge verseift; die Verseifung nahm längere Zeit (24 Stunden) in Anspruch; nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das Verseifungsprodukt mit Wasser aufgenommen, Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet und mit Trichloräthylen ausgeschüttelt. Dieses Lösungsmittel nahm ein Substanzgemisch auf, das, zunächst einer Fraktionierung aus Alkohol unterzogen, als schwerer löslichen Anteil den auch im Ätherauszuge (siehe unten) gefundenen Cerylalkohol lieferte; der in Alkohol leichter lösliche Anteil wurde bis zum Fp. 210° aus Alkohol, dann aus Petroläther umkrystallisiert, wobei sich der Fp. auf 215° erhöhte, um nunmehr konstant zu bleiben. Der so erhaltene Stoff (*R*) krystallisiert gut in langen, seidenglänzenden Nadeln und gibt eine deutliche Liebermann'sche Reaktion (Rotfärbung). Auffallend ist die leichte Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Analyse.

5·034 *mg* Substanz gaben 5·380 *mg* H₂O, 15·400 *mg* CO₂, daher H = 11·86₀,
C = 83·44₀.

Molekulargewicht nach Rast.

0·365 *mg* Substanz gaben 3·845 *mg* Kampfer, Depression 10°, M = 380.

0·406 *mg* » » 2·590 *mg* » » 16·5°, M = 380.

Die Zahlen entsprechen der Formel C₂₅H₄₂O (H = 11·81₀, C = 83·72₀, M = 358. Auch kommt die Formel C₂₆H₄₄O in Betracht.

Das in gebräuchlicher Weise dargestellte Acetylderivat schmolz bei 217°, der Mischschmelzpunkt der Stammsubstanz und des acetylierten Körpers lag bei 160°. Das Acetylprodukt krystallisiert ebenfalls in langen Nadeln.

Analyse:

3.580 mg Substanz, gaben 3.690 mg H₂O, 10.615 mg CO₂, somit H = 11.530/0,
C = 80.870/0.

Ber. für C₂₇H₄₄O₂: H = 11.080/0, C = 80.930/0.

» » C₂₈H₄₆O₂: H = 11.190/0, C = 81.080/0.

Der Stammkörper, der augenscheinlich wie so viele andere Rindenstoffe ein polyzyklischer, hydrierter Alkohol ist, scheint nicht methylierbar zu sein; wenigstens ergab die Methylierung mit Nitrosomethylurethan und methylalkoholischer Lauge in der Eiskälte keine Veränderung; Brom wird in Chloroformlösung addiert; das Reaktionsprodukt krystallisiert in schwach gelblichen Nadeln vom Fp. 192°; Kaliumpermanganat wirkt in Eisessiglösung ein, doch konnte das Reaktionsprodukt nicht genauer untersucht werden.

Die bei der oben erwähnten Verseifung erhaltene Seifenlösung ergab bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure ein Produkt, das sich als Palmitinsäure erwies.

Analyse:

3.897 mg Substanz gaben 4.332 mg H₂O, 10.648 mg CO₂, daher H = 12.440/0,
C = 74.510/0.

14.234 mg Substanz verbrauchten zur Neutralisation 0.360 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.008640 g KOH), daher der Neutralisationswert 218.5.

Ber. für C₁₆H₃₂O₂: H = 12.590/0, C = 74.930/0, Neutralisationswert: 218.7.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß das eingangs erwähnte Produkt *N* ein Gemisch zweier Palmitinsäureester ist, deren alkoholische Komponente einerseits Cerylalkohol andererseits der oben beschriebene resinolartige Stoff (*R*) ist.

Hesse¹ gab für das Cerylpalmitat den Fp. 79° an, der jedoch nicht völlig sichergestellt ist; wir haben den Ester dargestellt, indem durch ein Gemisch von Cerylalkohol und überschüssiger Palmitinsäure Chlorwasserstoffgas zwei Stunden lang bei 120° geleitet wurde; das Reaktionsgemisch nahm man in Chloroform auf und schüttelte so lange mit verdünnter Sodalösung aus, bis diese keine Palmitinsäure mehr aufnahm; dann destillierte man das Chloroform ab und krystallisierte den Rückstand aus Äther und Petroläther um; das Produkt bildet feine Nadelchen vom Fp. 68°, die in Alkohol, Äther, Essigester und Petroläther in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich sind; Benzol und Chloroform nehmen den Stoff leicht auf. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab, daß tatsächlich der Ester vorliegt.

0.608 mg Substanz ergaben 2.582 mg Kampfer, Depression 15°, M = 628.

0.578 mg » » 4.015 mg » » 9°, M = 640.

Ber.: 634 (C₄₃H₈₆O₂) oder 620 (C₄₂H₈₄O₂).

¹ Berl. Ber., 3, 637 (1871).

Es ergibt sich somit, daß aller Wahrscheinlichkeit nach das oben erwähnte Produkt *Q* Palmitinsäurecerylester, das Produkt aus der Partie *P* mit dem Fp. 86° der Palmitinsäureester des Alkohols (*R*) ist.

Der eingangs erwähnte alkoholische Auszug wurde nach Abtrennung der obigen Stoffe vom Lösungsmittel befreit, dann aber nicht wie gewöhnlich mit Wasser behandelt, weil sich dabei sehr haltbare Emulsionen bilden, die der weiteren Arbeit hinderlich sind, sondern mit Petroläther und hierauf mit Äther ausgezogen.

1. Der Petrolätherauszug, eine schwarzgrüne, salbige Masse, wurde verseift und in bekannter Weise in einen verseiften Anteil (*S*) und einen unverseiften (*T*) zerlegt. Der letztere wurde wie gewöhnlich durch Umfällen aus Essigester von rotbraunen Begleitstoffen befreit. Eine nun folgende langwierige Fraktionierung aus Alkohol führte zu drei Stoffen: der schwerst lösliche erwies sich als Cerylalkohol, der sich reichlicher im Ätherauszug vorfand (siehe daselbst); aus den mittleren Partien ließ sich das Hessesche Phytosterin vom Fp. 134 bis 135° herausarbeiten, das durch die Farbenreaktionen, sein optisches Verhalten (Linksdrehung) und durch die Analyse identifiziert wurde.

Analyse:

4.730 mg Substanz gaben 4.970 mg H_2O , 13.885 mg CO_2 , somit $H = 11.76\%$,
 $C = 80.08\%$.

3.766 mg Substanz gaben 4.03 mg H_2O , 11.020 mg CO_2 , somit $H = 11.97\%$,
 $C = 79.81\%$.

Ber. für $C_{26}H_{44}O + H_2O$: $H = 11.79\%$, $C = 80.00\%$.

Das Acetylprodukt bildet glänzende Blättchen vom Fp. 117° .

Analyse:

3.279 mg Substanz gaben 3.314 mg H_2O , 9.730 mg CO_2 , daher $H = 11.31\%$,
 $C = 80.93\%$.

Ber. für $C_{28}H_{46}O_2$: $H = 11.19\%$, $C = 81.16\%$.

In den letzten Mutterlaugen, die bei der obigen Fraktionierung erhalten wurden, reicherte sich ein hochschmelzender Stoff an, der mit dem früher beschriebenen Alkohol (*R*) identisch ist. Doch gestaltete sich die Isolierung hier schwierig und verlustreich.

Die Seifenlösung (*S*) wurde mit Schwefelsäure zerlegt; aus dem abgeschiedenen Säuregemisch zog man die Fettsäuren mit Petroläther aus, während Harzsäuren ungelöst blieben. Die Fettsäuren waren überwiegend fest und zeigten einen niedrigen Neutralisationswert (179). Die Aufarbeitung der festen Fettsäuren ergab eine Kopffraktion vom Fp. 80 bis 81° und dem Neutralisationswert 163 (vielleicht Behensäure) und eine Endfraktion vom Fp. 75 bis 76° und dem Neutralisationswert 176 (vielleicht Arochinsäure). Wenn auch die Identität dieser Säuren nicht völlig feststeht,

da Materialmangel eine genauere Untersuchung verhinderte, so ist doch die Anwesenheit hochmolekularer Fettsäuren zweifellos.

2. Der Ätherauszug wurde ebenfalls verseift, das Reaktionsprodukt in Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Dabei ging ein Teil (*T*) in den Äther, während ein anderer Teil (*U*) ungelöst und als flockige Ausscheidung in der Seifenlösung (*V*) suspendiert blieb. Der Anteil (*T*) wurde mit der entsprechenden Partie des Petrolätherauszuges vereinigt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und Trichloräthylen auf den Fp. 80° gebracht. Der Körper erwies sich als Cerylalkohol.

Analyse:

3.464 mg Substanz gaben 4.414 mg H₂O, 10.370 mg CO₂, daher $H = 14.26\%$,
 $C = 81.67\%$.

0.1165 g Substanz gaben 0.1507 g H₂O, 0.3470 g CO₂, daher $H = 14.48\%$,
 $C = 81.26\%$.

Ber. für C₂₆H₅₄O: $H = 14.23\%$, $C = 81.67\%$.

Das Acetylprodukt krystallisierte aus Alkohol in Blättchen vom Fp. 64°.

Analyse:

3.184 mg Substanz gaben 3.810 mg H₂O, 9.256 mg CO₂, daher $H = 13.39\%$,
 $C = 79.31\%$.

Der Anteil *U* wurde filtriert, gut mit heißem Wasser gewaschen und aus siedendem, mit etwas Salzsäure versetzten Alkohol umkrystallisiert. Er neigt sehr zur Gallertenbildung, gibt ein in Wasser sehr wenig lösliches Kalisalz, zeigt einen hohen Zersetzungspunkt, gibt eine deutliche Cholestolreaktion (Rotfärbung) und ist identisch oder doch nahe verwandt mit der Platanolsäure der Platanenrinde. Zur völligen Reinigung reichte die vorhandene Menge nicht aus, so daß eine Analyse nicht durchgeführt werden konnte.

Die aus der Seifenlösung (*V*) abgeschiedenen Harzsäuren gaben bei der Liebermann'schen Reaktion keine Rot-, sondern eine Grünfärbung. Sie wurden nach dem Tschirch'schen Ausschüttelungsverfahren fraktioniert, doch ließ ihre amorphe, zersetzliche Beschaffenheit eine nähere Untersuchung als aussichtslos erscheinen.

3. Der mit Petroläther und Äther erschöpfte Alkoholauszug wurde nun mit heißem Wasser behandelt, wobei nicht unbedeutende Mengen von Phlobaphenen ungelöst blieben. Die wässrige Lösung fällte man mit Bleizucker, wobei neben anderen Körpern die Gerbstoffe ausfielen. Die aus dem Niederschlag durch Entbleien und Konzentrieren im Vakuum gewonnenen Gerbstoffe stellen eine braune, amorphe Masse dar, die in der Kalischmelze Brenzkatechin liefert.

Reaktionen:

Eisenchlorid und Kupferacetat: grüne Fällungen; Kalk- und Barytwasser: braune Fällung; Bruzin: bräunlicher Niederschlag; Bromwasser: gelbe Fällung; Kochsalz-Gelatine: graugelber Niederschlag.

Das entbleite Filtrat des Gerbstoffniederschlages enthält Syringin,¹ das wir aber mit Rücksicht auf die bereits vorliegenden Untersuchungen nicht isoliert haben, ferner Invertzucker, der den Angaben Vintilescos² nach zum Teil aus Rohrzucker entstanden sein kann.

Nachweis:

Glukosazon vom Fp. 203°. Eine Lösung, von der 100 cm³ 7.7055 g Cu aus Fehling'scher Lösung reduzierten, drehte im 2-dcm-Rohr 1.2° Ventzke nach rechts. Daraus folgt für 100 cm³ Lösung 2.863 g Glukose und 1.390 g Fruktose.

Mannit,³ dessen Vorkommen auch angegeben wird, konnte in unserem Falle nicht gefunden werden. Die Prüfung auf Alkaloide war ergebnislos.

Quantitative Bestimmungen:

1. 13.5035 g Trockensubstanz gaben 0.2995 g in Petroläther und 0.3553 g in Äther lösliche Stoffe. 2. 16.6047 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft, die Auszüge auf 1 l gebracht; 100 cm³ davon ergaben 0.6357 g Gesamtextrakt und 0.0388 g Extraktasche; 90 cm³ derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 100 cm³ gebracht und in 25 cm² das Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung bestimmt, dabei ergeben sich 0.02314 g Cu = 0.0126 g Glukose; in 350 cm³ derselben Lösung wurden die Polysaccharide in bekannter Weise bestimmt, wobei nach Abzug der Asche 0.1639 g erhalten wurden. 3. Zur Gerbstoffbestimmung nach der offiziellen Methode wurden 18.4075 g Trockensubstanz mit heißem Wasser ausgezogen und die Extrakte auf 1000 cm³ gebracht, 100 cm³ dieser Lösung lieferten 0.6904 g Gesamtextrakt und 0.5626 g entgerbten Extrakt (mit Berücksichtigung der Korrekturen), somit 0.1278 g Gerbstoff. 4. 1.1892 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 9.75 cm³ $\frac{1}{5}$ norm. H₂SO₄. 5. 1.8696 g Trockensubstanz lieferten 0.0827 g Asche.

Daher enthalten 100 Teile Trockensubstanz:

Petrolätherauszug	2.22	Gerbstoffe	6.94
Ätherauszug	2.63	Löslich Polysaccharide	2.82
In Wasser lösliche Stoffe	38.29	Gesamtstickstoff	2.29
Extraktasche	2.33	Gesamtasche	4.42
Reduzierender Zucker	3.37		

¹ Poley, Arch. d. Pharm., 17, 75 (1839); Kromayer, ebenda. 163. 19 (1863).

² Journ. de pharm. et de chimie, 24, 145 (1906).

³ Siehe Note 1.

12. Rotbuche.

(Fagus silvatica L.)

(Bearbeitet von Ludwig Gärtner.)

Obwohl die Rotbuche unser wichtigster Laubbaum ist, liegen bezüglich ihrer Rinde nur spärliche chemische Angaben älteren Datums vor.¹ Auch eine vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung von Markus Blankstein (†) hatte nur wenige positive Ergebnisse geliefert, so daß eine neuerliche, gründliche Bearbeitung des Gegenstandes wünschenswert erschien.

Das Material war im Februar in der Nähe von Hainbach im Wienerwalde gesammelt worden, es stammte von mittelgroßen Bäumen, seine Menge betrug lufttrocken 5 kg.

Die feingepulverte Rinde wurde so wie in früheren Fällen zunächst mit Alkohol extrahiert; aus den heiß bereiteten Lösungen schied sich beim Erkalten ein grüngelber, flockiger Niederschlag (*B*) aus, der durch Filtration von den übrigen Stoffen (*A*) getrennt wurde. Dieser Niederschlag bildete nach dem Trocknen ein grünlichbraunes Pulver, dessen Aufarbeitung große Schwierigkeiten bot und seinerzeit Blankstein nicht gelungen war. Durch Umkrystallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln ließ sich die Substanz nicht reinigen, da die braunen Begleitstoffe immer wieder mit ausfielen; auch die Verseifung führte zunächst zu schwer trennbaren Körpergemischen und erst nach zahlreichen Versuchen, auf deren Beschreibung hier nicht eingegangen werden kann, wurde der folgende, gangbare Weg aufgefunden: Man verseifte das Rohprodukt gründlich mit alkoholischer Kalilauge, beseitigte den Alkohol, verdünnte den Rückstand mit Wasser und schüttelte mit Äther aus; dabei bildete sich ein reichlicher weißer Niederschlag, der ursprünglich für das Kalisalz der Phellonsäure gehalten wurde; diesen Niederschlag filtrierte man ab, wusch ihn mit warmem Wasser, trocknete ihn und extrahierte ihn mit Petroläther, wobei erhebliche Substanzmengen in Lösung gingen; dieser Anteil wurde mit jenem vereinigt, der beim Ausschütteln mit Äther in den letzteren übergegangen war; dieses Substanzgemisch löste man, um geringe Mengen von Kalisalzen abzutrennen, nochmals in Petroläther, beseitigte das Lösungsmittel und nahm die Substanz bei Wasserbadtemperatur in Eisessig auf, dabei bleibt ein Teil (*M*) in Form ölig, auf der Oberfläche schwimmender Tropfen ungelöst oder scheidet sich bei geringerer Konzentration bei mäßigem Abkühlen in solchen Tropfen ab, während ein anderer Teil bei weiterem Abkühlen flockig ausfällt (*N*). Die Tropfen des Körpers (*M*) erstarren paraffinartig und können mit dem Spatel entfernt werden. Man wiederholt die Prozedur mit beiden Anteilen und erzielt dadurch eine befriedigende Trennung. Der Stoff (*M*) wurde noch aus siedendem Eisessig,

¹ Wehmer, Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 135.

Petroläther und Essigester umkrystallisiert und zeigte schließlich den konstanten Fp. 65° .

Die Analyse ergab, daß ein Paraffin vorlag.

Analyse:

0.1297 g Substanz gaben 0.1752 g H_2O , 0.4058 g CO_2 , daher $H = 15.11\%$,
 $C = 85.36\%$.

0.1095 g Substanz gaben 0.1469 g H_2O , 0.3428 g CO_2 , daher $H = 15.01\%$,
 $C = 85.40\%$.

Der Anteil (N) zeigte nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig und Essigester dem Fp. 78 bis 79° und erwies sich mit dem im Petrolätherauszug gefundenen Cerylalkohol als identisch (siehe unten). Das oben erwähnte, bei der Verseifung entstandene, in Äther und Wasser wenig lösliche Kalisalz löste man in etwas Wasser enthaltendem, heißem Eisessig, wobei noch Reste des Paraffins abgetrennt wurden; beim Erkalten scheidet sich die freie Säure aus, die mehrfach aus salzsäurehaltigem Alkohol und Eisessig umkrystallisiert wurde und schließlich den Fp. 80° zeigte. Die Analysenwerte stimmen zwar mit den für Arachinsäure berechneten gut überein, doch läßt die Differenz in den Schmelzpunkten (80° gegen 75°) und die auffallende Schwerlöslichkeit des Kalisalzes in Wasser die Identität doch zweifelhaft erscheinen. Phellonsäure liegt jedenfalls nicht vor.

Analyse:

4.401 mg Substanz gaben 5.140 mg H_2O , 12.405 mg CO_2 , daher $H = 13.06\%$,
 $C = 76.87\%$.

0.0710 g Substanz verbrauchten 0.50 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.02439, daher Säurezahl 171.7.

Ber. für $C_{20}H_{40}O_2$: $H = 12.82\%$, $C = 76.92\%$, Säurezahl 179.4.

Die bei der oben erwähnten Verseifung erhaltene wässrige Seifenlösung enthielt nur wenig Substanz, die zum Teil aus dem Salz der obigen Säure, zum Teil aus braunen, phlobaphenartigen Körpern bestand.

Aus diesen Befunden ergibt sich, daß der anfänglich ausgefallene Niederschlag aus einem Wachsester, dessen Komponenten die oben erwähnte Säure und Cerylalkohol darstellen, und aus einem Paraffin besteht.

Die eingangs genannte Lösung A wurde vom Alkohol möglichst befreit und der Extrakt mit heißem Wasser behandelt; dabei bildete sich eine rotbraune Emulsion D, während die in Wasser unlöslichen Substanzen (C) nach dem Erkalten einen festen, dunkelgefärbten Klumpen darstellten. Der letztere wurde nach dem Waschen und Trocknen mit Petroläther erschöpft.

1. Der Petrolätherauszug war eine dunkelgrüne, dicksalbige Masse, welche folgende Kennzahlen zeigte:

1·6253 g Fett verbrauchten zur Verseifung $8·03 \text{ cm}^3 \frac{1}{2}$ norm. Kalilauge, daher Verseifungszahl 138·3.

2·6904 g Rohfett benötigten zur Neutralisation $3·28 \text{ cm}^3 \frac{1}{2}$ norm. Kalilauge, daher Säurezahl 34·1.

0·3475 g Rohfett benötigten eine Jodmenge, die $15·9 \text{ cm}^3$ Thiosulfatlösung ($1 \text{ cm}^3 = 0·01282 \text{ g}$ Jod) entsprach; somit Jodzahl 58·7.

1·6203 g Rohfett lieferten $0·6176 \text{ g}$ Unverseifbares, daher $38·10\%$.

Die Verseifung des Rohfettes wurde in gewöhnlicher Weise durchgeführt. Dabei ergab sich ein verseifter (F) und ein unverseifbarer Anteil (G). Den letzteren befreite man zunächst durch Umfällen aus Essigester von rotgelben Begleitsubstanzen; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel wurde eine schön krystallisierende Substanz erhalten, die man durch Auskochen mit Petroläther von Begleitkörpern befreite. Der Stoff bildet hübsche Nadeln, die bei 205° schmelzen und läßt sich aus Alkohol, Holzgeist, Essigester und Aceton umkrystallisieren. Er gibt die Cholesterinreaktion (rot-violett).

Analyse:

15·290 mg Substanz gaben $16·290 \text{ mg H}_2\text{O}$ und $46·00 \text{ mg CO}_2$, daher $\text{H} = 11·920\%$, $\text{C} = 82·000\%$.

5·272 mg Substanz gaben $5·180 \text{ mg H}_2\text{O}$, $15·845 \text{ mg CO}_2$, somit $\text{H} = 10·990\%$, $\text{C} = 10·990\%$; der Wasserstoffwert ist nach Angabe des Analytikers zweifelhaft.

Ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{O}_2$: $\text{H} = 12·050\%$, $\text{C} = 82·390\%$.

Das Acetylprodukt dieses Körpers, aus Alkohol umkrystallisiert, bildet bei 116 bis 117° schmelzende Nadeln.

Analyse:

4·169 mg Substanz gaben $4·290 \text{ mg H}_2\text{O}$, $12·240 \text{ mg CO}$, somit $\text{H} = 11·510\%$, $\text{C} = 80·100\%$.

Ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{67}\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$: $\text{H} = 11·550\%$, $\text{C} = 80·650\%$.

In den Mutterlaugen von den ersten Krystallisationen des obigen Stoffes fanden sich noch zwei Körper vor, die auf folgende Weise isoliert wurden: die Mutterlaugen wurden eingedampft und der Rückstand zunächst aus Alkohol umkrystallisiert; den Niederschlag löste man in Essigester, aus dem sich allmählich lange Nadeln und daneben kleine zu Drusen vereinigte Krystalle ausschieden; nach dem Abgießen der Mutterlauge und Zufügung frischen Essigesters lösten sich die Nadeln wieder auf, während die Drusen ungelöst blieben. Durch Wiederholung dieses Verfahrens gelangte man zu reinen Körpern.

Der in Nadeln krystallisierende Stoff ist das Hesse'sche Phytosterin. Der Fp. lag zuerst bei 138° , sank aber bei weiterer Reinigung auf 135° . Diesen Körper hat auch schon M. Blankstein (s. o.) in Händen gehabt. Er krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, aus Essigester, Chloroform und Petroläther in Nadeln

und gibt die Reaktionen nach Liebermann und Hesse-Salkowski. Der Stoff ist linksdrehend.

0.934 g Substanz, in 100 cm³ Chloroform gelöst, drehen im 1 dm-Rohr 0.3468° nach links, somit $[\alpha] = -37.1^\circ$.

Die Analyse der krystallwasserhaltigen Substanz lieferte folgende Werte:

4.944 mg Substanz gaben 5.295 mg H₂O, 14.610 mg CO₂, somit $H = 11.98\%$,
 $C = 80.62\%$.

4.032 mg Substanz gaben 4.350 mg H₂O, 11.830 mg CO₂, daher $H = 12.07\%$,
 $C = 80.01\%$.

3.832 mg Substanz gaben 4.120 mg H₂O, 11.210 mg CO₂, daher $H = 11.94\%$,
 $C = 79.81\%$.

Ber. für C₂₆H₄₄O + H₂O: $C = 80.00\%$, $H = 11.79\%$.

Das Acetat bildet glänzende Blättchen vom Fp. 118 bis 119°.

3.878 mg Substanz gaben 4.160 mg H₂O, 11.470 mg CO₂, somit $H = 12.00\%$,
 $C = 80.69\%$.

4.500 mg Substanz gaben 4.690 mg H₂O, 13.30 mg CO₂, somit $H = 11.66\%$,
 $C = 80.60\%$.

4.363 mg Substanz gaben 4.490 mg H₂O, 12.90 mg CO₂, daher $H = 11.52\%$,
 $C = 80.66\%$.

Ber. für C₂₈H₄₆O₂: $H = 11.19\%$, $C = 81.16\%$.

Der zweite der beiden oben erwähnten Körpern hat nur ein geringes Krystallisationsvermögen; er wurde zuerst, um Spuren des Paraffins zu beseitigen, aus Eisessig, dann aus Petroläther und Essigester umkrystallisiert. Aus Methyl- und Äthylalkohol fällt er in schlecht filtrierbarer, gallertiger Form aus. Der Fp. lag bei 78 bis 79°. Es handelt sich um Cerylalkohol (siehe oben). Seine relative Menge ist bedeutend.

Analyse:

0.1219 g Substanz gaben 0.1588 g H₂O und 0.3653 g CO₂, daher $H = 14.58\%$,
 $C = 81.72\%$.

0.1401 g Substanz gaben 0.1812 g H₂O und 0.4194 g CO₂, somit $H = 14.47\%$,
 $C = 81.64\%$.

Ber. für C₂₆H₅₄O: $H = 14.23\%$, $C = 81.67\%$.

In den letzten Mutterlaugen von der Reinigung des Phytosterins und Cerylalkohols fanden sich kleine Mengen eines hochschmelzenden Körpers, der sich reichlicher im Ätherauszug fand (siehe daselbst).

Die früher genannte Seifenlösung (F) zerlegte man mit Säure; das ausgeschiedene Produkt behandelte man nach dem Waschen und Trocknen mit Petroläther, um die Fettsäuren auszuziehen; die ungelöst bleibenden Harzsäuren waren nur in geringer Menge vorhanden und wurden nicht weiter untersucht. Die Fettsäuren sind

überwiegend fest; man befreite sie durch Aufstreichen auf Tonplatten von den flüssigen Säuren, verseifte zur Zerstörung der Chlorophyllabkömmlinge nochmals gründlich, dampfte die Seifenlösung unter Salmiakzusatz zur Trockene, extrahierte den Rückstand zur Entfernung unverseifter Stoffe mit Petroläther und setzte schließlich die Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten sie eine Schmelzlinie von 75 bis 80°. Die Fraktionierung mittels der Magnesiumsalze ergab als Hauptanteile Arachinsäure (Fp. 75 bis 76°) und Stearinsäure (Fp. 69 bis 71°), neben geringen Mengen niedriger schmelzender Fettsäuren.

2. Der oben erwähnte Anteil (C) wurde nach der Extraktion mit Petroläther nunmehr mit Äther erschöpfend ausgezogen und die in Äther gelöste Substanz verseift.

Den nicht verseiften Anteil befreite man durch Umlösen aus Essigester von gelbroten Begleitstoffen und behandelte die nunmehr weiße, krystallinische Substanz wiederholt mit Petroläther, in welchem sich ein Stoff vom Fp. 76 bis 78° löste, der sich als Cerylalkohol erwies, während die ungelöst gebliebene Hauptmenge den Fp. 225 bis 227° zeigte. Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol gelang es den Fp. bis auf 248° zu erhöhen.

Der Stoff krystallisiert (besonders aus Methylalkohol) in Nadeln, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Siedehitze, in Chloroform schon in der Kälte löslich, in Petroläther nahezu unlöslich. Er gibt die Cholestolreaktion (Rotfärbung).

Analyse:

20·620 mg Substanz gaben 21·885 mg H₂O, 58·935 mg CO₂, somit H = 11·880%,
C = 77·970%.

20·475 mg Substanz gaben 21·850 mg H₂O, 58·675 mg CO₂, daher H = 11·940%,
C = 78·180%.

Die Darstellung eines Bromadditionsproduktes sowie eines Methylderivates gelang nicht, wohl aber die eines Acetylproduktes. Dieses fällt aus Alkohol in Nadeln vom Fp. 212° aus.

Analyse:

3·684 mg Substanz gaben 3·270 mg H₂O, 10·340 mg CO₂, somit H = 9·930%,
C = 76·570%.

Der H-Wert dürfte zu niedrig sein; eine Wiederholung der Analyse wurde durch Substanzmangel verhindert.

Dieser Körper zeigt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem von Weiß¹ aus der Schwarzerlenrinde isolierten Stoff vom Fp. 254°, da die Analysenwerte und Löslichkeitsverhältnisse ganz übereinstimmen. Den Schmelzpunktdifferenzen der Körper selbst wie auch

¹ Monatshefte der Chemie, 46, 309 (1925).

ihrer Acetylprodukte ist unter den obwaltenden Umständen keine entscheidende Bedeutung beizumessen, so daß recht wohl an Identität gedacht werden kann. Zweifelhafter ist es, ob auch das Corylinresinol der Haselrinde¹ und der ähnliche Stoff der Weißbuchenrinde³ als dieselbe Substanz anzusehen sind, da trotz vieler Übereinstimmungen doch erhebliche Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung vorhanden sind.

Die verseifbaren Anteile des Ätherextraktes bestanden aus Fett- und Harzsäuren, die man mittels Petroläthers trennte; die ersteren vereinigte man mit den aus dem Petrolätherauszug erhaltenen Fettsäuren, die letzteren wurden nicht untersucht, da sie eine dunkle, völlig amorphe Masse bildeten, die eine weitere Untersuchung aussichtslos erscheinen ließ.

Die nach der Extraktion mit Äther zurückbleibende Partie von (C) bestand der Hauptsache nach aus Phlobaphenen; man betreite sie durch Extraktion mit Benzol von Chlorophyll, reinigte sie durch Auflösung in heißem Alkohol und Eingießen der Lösung in salzsäurehaltiges Wasser, trocknete sie im Vakuum und zog sie erschöpfend mit trockenem Essigester aus; nach Beseitigung des letzteren löste man nochmals mit Alkohol und fällte mit verdünnter Salzsäure, wusch gut mit Wasser aus und trocknete im indifferenten Gasstrom bei 100°. So gereinigt bildeten die Phlobaphene ein karminrotes Pulver. Ihre relative Menge ist bedeutend. Die Analyse folgt unten.

Die früher genannte Emulsion (D) enthielt ebenfalls reichlich Phlobaphene, die sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder — was sich für die weitere Verarbeitung als günstiger erwies — Ammonkarbonat ausflocken ließen. Der rotbraune Niederschlag wurde gut gewaschen und ebenso gereinigt wie die nativen Phlobaphene. Er zeigte eine etwas andere Zusammensetzung wie die letzteren (siehe unten).

Das Filtrat von der Phlobaphenenabscheidung fällte man mit Bleizucker, zerlegte das gut gewaschene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff und dampfte das Filtrat im Vakuum ein. Nach langem Trocknen verrieb man das Produkt mit reinem Seesand und extrahierte es im Soxhlet mit Essigester. Zuletzt löste man in heißem 96prozentigen Alkohol, filtrierte vom Sand und von Polysacchariden ab, verdampfte im Vakuum und trocknete auf Glasplatten unter Luftabschluß. Die so erhaltenen Gerbstoffe bildeten eine völlig amorphe, rotbraune, glasige Masse. Ihre Menge ist nicht sehr groß.³

¹ Monatshefte der Chemie, 44, 261 (1923).

² » » » 46, 611, 1925.

³ Nach Braconnot (zitiert bei Huseman-Hilger, Die Pflanzenstoffe, p. 439) enthält die Rinde bloß 20%, nach Ebermayer (Physiol. Chemie der Pflanzen, p. 452) 3 bis 4% Gerbstoffe. Die Menge der Phlobaphene dürfte größer sein.

Reaktionen:

Mit Eisenchlorid: grünbraune Färbung, beim Erwärmen Trübung; mit Kupferacetat, Kaliumbichromat, Ätzbaryt, braune Niederschläge; Bleizucker und Bleiessig: dunkelgelbe Niederschläge; Bromwasser, Bruzin: gelbe Fällungen; Zinnchlorid, Coffein: schwache Trübungen; Kochsalz-Gelatine: gelblicher, flockiger Niederschlag.

Die Gerbstoffe wurden der Hydrolyse mit 5prozentiger Salzsäure im Kohlendioxydstrom bei Siedetemperatur durch mehrere Stunden unterworfen, wobei sich ein dunkelbraunroter Niederschlag der Säurephlobaphene abschied; man filtrierte den Niederschlag, wusch ihn gut mit Wasser, löste in heißem Alkohol und fällte durch Eingießen in verdünnte Salzsäure. Im trockenen Zustand bildete die Substanz ein braunes Pulver. Das Filtrat von den Säurephlobaphenen wurde mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat durch Sodazusatz vom überschüssigen Bleisalz befreit und auf ein kleines Volumen eingeeengt; diese Flüssigkeit ergab wohl eine deutliche Reduktion der Fehling'schen Lösung, aber kein krystallisierbares Osazon.

Die Analyse der gewonnenen tannoiden Stoffe ergab folgende Resultate:

a) Gerbstoffe:

0.1857 g Substanz gaben 0.1009 g H₂O, 0.3600 g CO₂, daher H = 6.04%, C = 52.89%.

0.1728 g Substanz gaben 0.0940 g H₂O, 0.3327 g CO₂, daher H = 6.04%, C = 52.53%.

b) native Phlobaphene:

0.1222 g Substanz gaben 0.0641 g H₂O, 0.2721 g CO₂, somit H = 5.82%, C = 60.72%.

0.1590 g Substanz gaben 0.0830 g H₂O, 0.3534 g CO₂, somit H = 5.80%, C = 60.62%.

c) mit Ammonkarbonat gefällte Phlobaphene:

0.2039 g Substanz gaben 0.1092 g H₂O, 0.4645 g CO₂, somit H = 5.95%, C = 62.12%.

d) Säurephlobaphene:

0.2162 g Substanz gaben 0.1060 g H₂O, 0.4957 g CO₂, daher H = 5.44%, C = 62.53%.

Wenn man die in der Literatur¹ vorfindlichen Daten berücksichtigt, so zeigt sich, daß im vorliegenden Falle der Kohlenstoff niedrig, der Wasserstoff sehr hoch gefunden wurde. Dies würde auf die Anwesenheit von Kohlenhydraten hinweisen, obwohl das oben beschriebene Reinigungsverfahren darauf gerichtet war, die Kohlehydrate nach Möglichkeit zu beseitigen. Auch auf die Eigenschaft der Gerbstoffe, hartnäckig Wasser zurückzuhalten und in trockenem Zustand Wasser anzuziehen, wurde Rücksicht genommen, da die Trocknung im indifferenten Gasstrom und die Wägungen im

¹ Dekker, Die Gerbstoffe, p. 386, 400, 422.

geschlossenen Röhrchen erfolgten. Es muß also doch wohl angenommen werden, daß den Gerbstoffen der Buchenrinde als solchen die oben erwähnte, etwas ungewöhnliche Zusammensetzung zukommt. Auffallend ist auch der große Unterschied im Kohlenstoffgehalt zwischen Gerbstoffen und Phlobaphenen, während sich der Wasserstoffgehalt nur geringfügig unterscheidet. Die Säurephlobaphene zeigen einen höheren Kohlenstoffgehalt wie die natürlichen; daraus scheint hervorzugehen, daß die Phlobaphenbildung unter dem Einfluß von Mineralsäuren energischer verläuft als in der Natur. Welcher chemische Prozeß hier zugrunde liegt, läßt sich nicht mit voller Bestimmtheit sagen, da eine Abspaltung von Zucker nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte und die geringe, beobachtete Reduktionswirkung von Spuren Gerbstoff oder von Begleitstoffen herrühren kann. Eine Oxydation durch den Luftsauerstoff ist nicht anzunehmen, da die Bildung der Säurephlobaphene in einer indifferenten Atmosphäre erfolgte. Am wahrscheinlichsten erscheint im vorliegenden Falle eine Wasserabspaltung, die durch Bildung von Ätherbrücken oder Laktonbindungen möglich wäre. Die folgenden Formeln mögen, ohne darauf Anspruch zu machen, den wirklichen Tatbestand darzustellen, nur andeuten, in welchen stöchiometrischen Verhältnissen die Wasserabspaltung erfolgt; legt man für den Gerbstoff die Formel $C_{55}H_{76}O_{32}$ zugrunde, so entspricht den natürlichen Phlobaphenen die Formel $C_{55}H_{76}O_{32} - 9H_2O = C_{55}H_{58}O_{23}$ und den Säurephlobaphenen die Formel $C_{55}H_{58}O_{23} - 2H_2O = C_{55}H_{54}O_{21}$.

Schließlich sei noch bemerkt, daß Gerbstoffe und Phlobaphene in der Kalischmelze Brenzkatechin abspalten.

In dem Filtrat von Bleifällungen der Gerbstoffe fanden sich nach Entfernung des überschüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff erhebliche Mengen reduzierender Zucker und geringe Quantitäten von Polysacchariden; Basen konnten durch die gebräuchlichen Fällungsmittel nicht nachgewiesen werden.

Der Wasserauszug wurde nicht untersucht.

Quantitative Bestimmungen:

1. 12.525 g Trockensubstanz gaben 0.1094 g in Petroläther, 0.4084 g in Äther und 1.3103 g in 96prozentigem Alkohol lösliche Stoffe.
2. 21.0804 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser extrahiert und die Auszüge auf 1000 cm³ gebracht; 100 cm³ dieser Lösung ergaben 0.3077 g Extrakt und 0.013 g Extraktasche; 90 cm³ derselben Lösung wurden mit Bleiessiglösung auf 100 cm³ gebracht und nach der Filtration und Entbleiung mit trockenem Na₂CO₃ in 25 cm³ das Reduktionsvermögen bestimmt, wobei 0.0304 g Kupfer gleich 0.0162 g Glukose erhalten wurden; 200 cm³ obiger Lösung lieferten nach dem Einengen und Fällen mit Alkohol 0.0166 g Pektine (abzüglich der Asche); 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1.38 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.022588 g KOH).
3. 2.2402 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 4.1 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0.00747 g N).
4. 3.073 g Trockensubstanz lieferten 1.127 g Rohfaser.
5. 1.5405 g Substanz hinterließen 0.1376 g Asche.

Daher in 100 Teilen:

Petrolätherauszug	0·87	Reduzierender Zucker	3·41
Ätherauszug	3·26	Freie Säure (als KOH)	1·48
Alkoholauszug	10·46	Lösliche Polysaccharide	0·39
In Wasser lösliche Stoffe	14·60	Gesamtstickstoff	1·36
Extraktasche	0·61	Rohfaser	36·67
Gesamtasche ¹	8·93.		

M. Blankstein hatte in einem anderen Material früher gefunden: Petrolätherauszug 1·280/0, Ätherauszug 1·760/0, Glukose 1·10/0, Stickstoff 1·060/0 und Gesamtasche 6·340/0.

13. Hollunder.

(*Sambucus nigra* L.)

(Bearbeitet von Breine Luwisch.)

Das Material war im Spätsommer im Wienerwald gesammelt worden; es gelangten 7 kg der lufttrockenen feingemahlten Substanz zur Verarbeitung. Die Rinde junger (zweijähriger) Äste war früher offizinell und wurde mehrfach chemisch untersucht,² doch sind bisher nur wenig sichere Resultate gewonnen worden.

1. Der Petrolätherauszug bildet eine dunkelgrüne, salbenartige Masse von angenehmem Geruch (ätherisches Öl). Sie wurde wie gewöhnlich verseift und dadurch in einen unverseifbaren Anteil (A) und in einen verseiften Anteil (B) zerlegt. Die Partie A krystallisierte man zur Beseitigung der gelben Begleitstoffe wiederholt aus Essigester um und bewerkstelligte dadurch auch eine vorläufige Trennung zweier Komponenten, deren eine, der Menge nach überwiegende und in Essigester schwerer lösliche (a) als grobkörniges Pulver ausfiel, während die andere (b) aus den Mutterlaugen in feinen Nadeln krystallisierte. Zunächst wurde die Partie (b) aufgearbeitet, wobei sich große Schwierigkeiten ergaben, da die Substanz in den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich ist und daraus schlecht krystallisiert; am besten eignet sich noch Alkohol, doch ergibt sich dabei der Übelstand, daß die noch vorhandenen Anteile von (a) aus diesem Lösungsmittel in gallertartigem, schlecht filtrierbarem Zustand ausfallen. Man verfuhr so, daß man die heiße alkoholische Lösung langsam abkühlen ließ, wobei zunächst die gallertigen Stoffe ausfielen, die man im mit lauwarmem Wasser gefüllten Metalltrichter abfiltrierte. Nach öfterer Wiederholung dieser Prozedur ließ man schließlich die alkoholische Lösung mehrere Tage in der Eiskälte stehen, wobei der größte Teil der ganzen Substanz ausfiel und brachte das

¹ Ebermayer (Physiol. Chemie d. Pflanzen. 1882, p. 735) gibt viel niedrigere Werte an: 2·64 bis 4·760/0.

² Wehmer, Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 742, 829.

Gefäß auf ein heißes Wasserbad, wobei sich die Gallerte rasch löste, während die krystallisierten Stoffe zurückblieben, die man möglichst rasch abfiltrierte. Durch fünf- bis sechsmalige Wiederholung dieses Verfahrens gelang es endlich, die krystallisierten Körper von den gallertigen zu befreien. Die ersteren ließen sich schon mit freiem Auge als ein Gemisch nadel- und schuppenartiger Krystalle (*c* und *d*) erkennen. Die Trennung dieser Stoffe gestaltete sich sehr mühsam und verlustreich; sie wurde mittels einer Fraktionierung aus Alkohol bewerkstelligt. Die Kopffraktion zeigte zunächst eine Schmelzlinie von 165 bis 185°, durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gelangte man schließlich zu einem anscheinend einheitlichen Produkt mit dem Fp. 216°.

Analyse:

2.990 mg Substanz gaben 3.040 mg H₂O, 8.70 mg CO₂, somit H = 11.38%,
C = 79.35%.

3.267 mg Substanz gaben 3.450 mg H₂O, 9.460 mg CO₂, daher H = 11.82%,
C = 78.97%.

Diese Zahlen entsprechen der Formel (C₂₃H₄₀O₂).

Der Körper ist in allen gewöhnlich verwendeten, organischen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Alkohol und Eisessig und gibt die Cholestolreaktion (Rotfärbung) sowie die Hesse-Salkowski'sche und Mach'sche Reaktion.

Aus den Eisessigmutterlaugen des obigen Stoffes gewann man noch ein zweites Produkt, das man durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dem ein wenig Petroläther zugesetzt war, reinigen konnte. Es bildete radial angeordnete Nadeln vom Fp. 179°.

Analyse:

4.340 mg Substanz gaben 4.780 mg H₂O, 13.280 mg CO₂, somit H = 12.32%,
C = 83.45%.

3.754 mg Substanz gaben 4.260 mg H₂O, 11.450 mg CO₂, daher H = 12.70%,
C = 83.18%.

Diese Werte entsprechen der Formel C₂₇H₄₈O.

Der Körper gibt die Cholestolreaktion (Rotfärbung) wie auch die Reaktionen nach Hesse-Salkowski und Mach. Sein Acetylprodukt bildet feine glasglänzende Nadelchen vom Fp. 216°.

Analyse:

3.444 mg Substanz gaben 3.40 mg H₂O, 10.130 mg CO₂, somit H = 11.04%,
C = 80.22%.

Ber. für C₂₉H₅₀O₂: H = 11.63%, C = 80.93%.

Der oben erwähnte Anteil (*d*) wurde durch fraktioniertes Lösen in Alkohol von Resten der gallertigen Begleitstoffe befreit und durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Aus diesem

Lösungsmittel krystallisiert er in Blättchen, aus Äther und Petroläther in Nadeln. Fp. 134°.

Analyse:

3·319 mg Substanz gaben 3·510 mg H₂O und 10·13 mg CO₂, somit $H = 11·84\%$,
 $C = 83·23\%$.

Der Stoff gibt die Cholestolreaktion (rot-violett-blau) wie auch die anderen Phytosterinreaktionen und ist identisch mit dem Hesseschen Phytosterin. Das Acetylprodukt bildet glänzende Blättchen vom Fp. 118°.

Die früher mehrfach erwähnten gallertartigen Anteile wurden mit der anfangs abgeschiedenen Partie (a) vereinigt, da sie die gleiche Schmelzlinie aufwiesen (62 bis 70°). Obwohl nun hier eine relativ reichlichere Menge von Substanz vorlag, gelang es nicht, zu unzweifelhaft einheitlichen Körpern zu gelangen, obwohl monatelang mit allen gebräuchlichen Lösungsmitteln versucht wurde, eine Trennung herbeizuführen. Aus den meisten Lösungsmitteln fällt die Substanz gallertig oder pulverig aus, krystallinisch nur aus Essigester und Trichloräthylen, doch gestatten auch diese keine erfolgreiche Fraktionierung. Auch Umlösen aus Eisessig wie auch die Acetylierung boten hier keine Vorteile. Eine Fraktion, die bei oftmaligem Umkrystallisieren den konstanten Fp. 72° zeigte, wurde analysiert.

Analyse:

4·791 mg Substanz gaben 5·980 mg H₂O, 14·110 mg CO₂, somit $H = 13·97\%$,
 $C = 80·32\%$.

Die Zahlen könnten nun allerdings einem Wachsalkohol der Formel C₂₀H₄₂O entsprechen; allein nach den Erfahrungen, die bei dem sogenannten Loranthylalkohol¹ gemacht worden sind, liegt es nahe anzunehmen, daß ein Gemisch von Cerylalkohol (Fp. 79°) mit kleinen Mengen anderer Stoffe, darunter Paraffinen, vorliegt, das der Trennung bisher unüberwindliche Schwierigkeiten bietet.

Der eingangs erwähnte, verseifte Anteil wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; die ausgeschiedenen Säuren nahm man nach dem Waschen und Trocknen mit Petroläther auf, um Harzsäuren, Phlobaphene usw. abzutrennen. Das gereinigte Fettsäuregemisch (Jodzahl 43) trennte man nach Varrentrapp mittels der Bleisalze. Die festen Fettsäuren lieferten bei der Fraktionierung eine Kopffraktion vom Fp. 69° (wahrscheinlich Stearinsäure) und eine Endfraktion vom Fp. 54° (wahrscheinlich Myristinsäure). Die flüssigen Säuren gaben bei der Oxydation nach Hazura keine krystallisierenden Produkte und scheinen größtenteils aus Harzsäuren zu bestehen.

¹ Monatshefte für Chemie, 1925.

2. Der Ätherauszug, dessen Menge nur gering war, wurde ebenfalls verseift. Bei der Ausschüttelung des Reaktionsproduktes mit Äther ergaben sich drei Anteile, eine ätherische Lösung (C), eine wässrige Flüssigkeit (D) und ein in letzterer verteilter Niederschlag (E).

Die Lösung (C) hinterließ nach dem Verdampfen des Äthers eine pulverige, gelbe Substanz, die durch Umfällen aus Essigester leicht zu reinigen war und sich der Hauptsache nach als das früher beschriebene, wahrscheinlich Cerylalkohol enthaltende Gemisch erwies. Doch blieben in den Essigestermutterlaugen doch noch andere Stoffe gelöst. Der Rückstand dieser Mutterlaugen wurde anfangs aus Alkohol, Essigester und Petroläther umkrystallisiert, wobei er stets pulverig ausfiel. Dagegen gelang es, aus mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetztem Alkohol eine in feinen Nadeln krystallisierende Substanz zu erhalten. Nach öfterem Umkrystallisieren aus salzsaurem Alkohol zeigte der Stoff den Fp. 245° (unter Zersetzung).

Er gibt die Cholestolreaktion (Violettfröbung), die übrigen Phytosterinreaktionen sind schwach.

Analyse:

1.675 mg Substanz gaben 1.810 mg H_2O , 4.630 mg CO_2 , somit $H = 12.11\%$,
 $C = 75.38\%$.

Da die Analyse mit einer minimalen Substanzmenge ausgeführt werden mußte und eine Kontrollbestimmung nicht möglich war, sind die obigen Werte zweifelhaft.

Die Substanz (E) wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, dann in heißem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure zerlegt. Es fiel eine bräunliche Gallerte aus, die aus siedendem Alkohol unter Tierkohlezusatz umgelöst wurde. Die Ähnlichkeit mit der aus der Platanenrinde gewonnenen Platanolsäure legte den Versuch nahe, die dort benützte Reinigungsmethode mittels des Kalisalzes auch hier anzuwenden, wobei jedoch kein Erfolg erzielt wurde. Nun zog man die Substanz mit Essigester aus, um Begleitstoffe zu entfernen und nahm schließlich, um hartnäckig anhaftende Mineralsubstanzen abzutrennen, in gut getrocknetem Chloroform auf, woraus die Substanz als weißes Pulver mit dem Zersetzungspunkt 298° ausfiel. Krystallisiert konnte sie nicht erhalten werden.

Sie ist der Platanolsäure sehr ähnlich, nur scheint sie in Petroläther etwas leichter löslich zu sein und noch schwerer zu krystallisieren wie jene. Doch kann dies durch Begleitstoffe verursacht sein. Da nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, konnte auch die Reinigung nicht völlig durchgeführt werden, was auch die Analyse¹ zu bestätigen scheint.

¹ Vgl. Monatshefte für Chemie, 46, 309 (1925).

3·367 mg Substanz gaben 3·270 mg H_2O , 9·310 mg CO_2 , daher $H = 10·870\%$,
 $C = 75·410\%$.

Die Cholestolprobe und die Moleschott'sche Reaktion sind positiv.

Die oben erwähnte Seifenlösung (D) ergab bei der Zersetzung nur geringe Mengen dunkelgefärbter Harzsäuren, die nicht weiter untersucht werden konnten.

3. Phlobaphene waren nur in geringer Menge vorhanden.

4. Im wasserlöslichen Teil des Alkoholauszuges fanden sich wie gewöhnlich Gerbstoffe, die mit Bleizucker gefällt wurden. Die weitere Behandlung erfolgte wie gewöhnlich.

Reaktionen:

Eisenchlorid: Grünfärbung und Fällung; Kupferacetat: grüner Niederschlag; Bromwasser: gelber Niederschlag; Barytwasser: braune Fällung; Bruzin, Formalin-Salzsäure: schwache Niederschläge; Kochsalz-Gelatine: weiße Fällung.

Das Filtrat von den Bleifällungen wurde mit H_2S entbleit und im Vakuum eingengt. Diese Flüssigkeit enthielt Invertzucker.

Nachweis:

Darstellung des Osazons vom Fp. 204° ; eine Lösung, die pro 100 cm^3 2·956 g Cu aus Fehling'scher Lösung reduzierte, drehte im 2-dm-Rohr $1·2^\circ$ Ventzke nach rechts, enthielt daher in 100 cm^3 1·1813 g Glukose und 0·4439 g Fruktose.

Auch basische Stoffe ließen sich in dieser Lösung nachweisen, doch dürfte es sich bloß um Cholin und nicht um das von de Sanctis¹ angegebene Coniin handeln. Für eine nähere Untersuchung war die verfügbare Menge zu klein.

5. Der Wasserauszug wurde nicht untersucht.

Quantitative Bestimmungen.

1. 11·8121 g Trockensubstanz ergaben 0·3992 g in Petroläther, 0·2032 g in Äther und 0·7194 g in Alkohol lösliche Stoffe. 2. 18·013 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm^3 gebracht; 100 cm^3 dieser Lösung gaben 0·270 g Trockenrückstand und 0·0531 g Extraktasche; 100 cm^3 derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation $1·9\text{ cm}^3$ Lauge ($1\text{ cm}^3 = 0·01061\text{ g KOH}$); 300 cm^3 derselben Lösung lieferten 0·0821 g Polysaccharide (nach Abzug der Asche); 100 cm^3 , nach der offiziellen Methode entgerbt, gaben nach Berücksichtigung der Korrekturen 0·2236 g Rückstand, somit 0·0464 g Gerbstoff; 100 cm^3 der Lösung wurden mit Bleiessig auf 110 cm^3 gebracht und 50 cm^3 des entbleiten Filtrates mit Fehling'scher Lösung behandelt, wobei 0·0016 g Cu abgeschieden wurden. 3. 6·900 g Trockensubstanz lieferten 2·5385 g Rohfaser. 4. 3·380 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl $5·88\text{ cm}^3$ Schwefelsäure ($1\text{ cm}^3 = 0·008654\text{ g N}$). 5. 1·6907 g Trockensubstanz lieferten 0·099 g Gesamtasche.

In 100 Teilen:

Petrolätherauszug	3·38	Alkoholauszug	6·09
Ätherauszug	1·72	In Wasser lösliche Stoffe	14·98

¹ Atti rend. Accad. Lincei Roma, 3, II, 373 (1894).

In 100 Teilen:

Extraktasche	2·95	Reduzierender Zucker	0·11
Gesamtasche	5·85	Polysaccharide	1·52
Freie Säure (als KOH)	1·12	Gesamtstickstoff	1·50
Gerbstoffe	2·55	Rohfaser	36·79

Am Schlusse dieser Untersuchung muß bemerkt werden, daß sich die Trennung der Rindenstoffe (so wie früher bei der Wallnußrinde) besonders schwierig gestaltete und nicht immer befriedigend verlief, weshalb wir uns etwaige Ergänzungen und Korrekturen vorbehalten möchten.

14. Grünerle.

(*Alnus viridis* DC.)

(Bearbeitet von Sarah Ginsburg-Getzow.)

Die vorliegende Untersuchung wurde hauptsächlich aus dem Grunde unternommen, weil sich bei der Analyse der Rinden von *Alnus incana*¹ und *Alnus glutinosa*² erhebliche Schwierigkeiten bezüglich der Trennung der einzelnen Bestandteile ergeben hatten und die Resultate in höherem Grade voneinander abwichen, als nach der nahen Verwandtschaft der beiden untersuchten Arten zu erwarten war. Die Untersuchung einer dritten Art der Gattung *Alnus* sollte daher eine Klärung der hier obwaltenden komplizierten Verhältnisse vermitteln. Wieweit eine solche erreicht wurde, wird sich später auf Grund des ermittelten Tatbestandes ergeben.

Das Material stammte teils von der Schalleralpe (Veitsch, Steiermark), teils von der Aspanger Klause (Niederösterreich); zur Untersuchung dienten 6 kg der lufttrockenen, feingemahlenen Rinde,

1. Der Petrolätherauszug stellte eine schwarzgrüne, ziemlich feste Masse dar.

Kennzahlen:

3·1555 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 4·75 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·0291 g KOH), daher Säurezahl 43·8 und zur Verseifung 11·31 cm³ derselben Lauge, somit Verseifungszahl 104·3. 0·4974 g Rohfett verbrauchten 29·76 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0·010964 g Jod), daher Jodzahl 65·5.

Die Aufarbeitung des Rohfettes gelang in diesem Falle teilweise ohne Verseifung. Zu diesem Zwecke löste man die Masse in heißem Alkohol, behandelte mit Tierkohle und ließ auskrystallisieren; die grünlich gefärbte Ausscheidung konnte durch wiederholtes Umlösen aus Essigester vom Chlorophyll befreit werden und wurde nunmehr wiederholt mit kleinen Quantitäten Alkohols

¹ Monatshefte für Chemie, 44, 261 (1923).

² » » » 46, 309 (1925).

behandelt. Dabei ergaben sich leichter lösliche Anteile (a) und eine nur in viel heißem Alkohol lösliche Partie (b). Die Lösung (a) schied beim Erkalten einen Niederschlag von undeutlich krystallinischer Beschaffenheit und niedrigem Schmelzpunkt (83 bis 90°) aus (c), von welchem man abfiltrierte. Von diesem Anteil wird noch später die Rede sein. Aus dem Filtrat gewann man einen deutlicher krystallisierenden Körper, der zunächst den Fp. 169°, später, nach weiterer Fraktionierung aus Alkohol, den Fp. 185° zeigte und große Ähnlichkeit mit dem von Röglisperger¹ aus der Grauerlenrinde abgeschiedenen Stoff vom Fp. 179° aufwies. Der Mischschmelzpunkt war nicht deprimiert. Jedoch zeigte sich, daß der obige Fp. bei Verwendung anderer Lösungsmittel noch nicht konstant war; durch Anwendung von wässrigem Methylalkohol und von Petroläther und durch Beseitigung der zunächst ausfallenden, flockigen Anteile gelang es, den Fp. bis auf 199° zu steigern. Eine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes war nicht erreichbar.

Der Körper krystallisiert aus den meisten Lösungsmitteln in feinen, matten, häufig zu Büscheln vereinigten Nadeln, aus Petroläther in unregelmäßig begrenzten Schüppchen; er ist leicht löslich in Petroläther, Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Essigester; die Cholestolreaktion ist kräftig (kirschrot).

Analyse:

4·888 mg Substanz gaben 5·230 mg H₂O und 14·520 mg CO₂, daher H = 11·980%, C = 81·010%.

3·404 mg Substanz gaben 3·675 mg H₂O, 10·010 mg CO₂, daher H = 12·080%, C = 80·200%.

Die zweite Analyse ist nach Angabe des Analytikers weniger verlässlich.

Drehvermögen:

0·3520 g Substanz in 100 cm³ Chloroform drehen im 2-dm-Rohr 0·9° Ventzke (1° Ventzke = 0·3468 Kreisgrade) nach links, somit $[\alpha] = -44^\circ$. Der Wert ist wegen der geringen Konzentration nur ein beiläufiger.

Der Körper ist nicht verseifbar; nach längerem Kochen mit 6prozentiger alkoholischer Kalilauge wurde er mit unverändertem Schmelzpunkt und in gleicher Beschaffenheit wiedergewonnen.

Analyse:

3·145 mg Substanz gaben 3·530 mg H₂O und 9·40 mg CO₂, daher H = 12·560%, C = 81·540%.

Das Mittel der drei, allerdings nicht befriedigend übereinstimmenden Analysen ist: H = 12·210%, C = 80·930%, etwa der Formel C₃₃H₆₀O₂ (H = 12·290%, C = 81·140%) entsprechend.

Die Substanz ist acetylierbar, das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in kleinen, glänzenden Blättchen vom Fp. 247°. Ein Methylierungsversuch mit Diazomethan war erfolglos.

¹ Monatshefte für Chemie, 44, 261 (1923).

Der früher erwähnte Anteil (b) bestand hauptsächlich aus einem Stoff, der nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther den konstanten Fp. 240° zeigte und mit dem von Weiß (l. c.) aus der Schwarzerlenrinde isolierten Protalnulin identisch ist. Er krystallisiert aus Petroläther in Nadelbüscheln, aus Alkohol in flachen Prismen, die bald rechtwinklig begrenzt, bald an einem oder beiden Enden schief abgestutzt erscheinen. Die Substanz ist ziemlich schwer in Alkohol, Petroläther und Äther, mittelschwer in Essigester, leicht in Eisessig und Chloroform löslich. Die Cholestolreaktion ist kräftig (rot), auch die Reaktionen nach Hesse-Salkowski, Mach und Moleschott sind positiv.

Analyse:

4.619 mg Substanz gaben 4.762 mg H_2O und 14.299 mg CO_2 , daher $H = 11.54\%$,
 $C = 84.45\%$, entsprechend der Formel $C_{32}H_{52}O$.

Die Identität mit dem Protalnulin folgt aus den naheliegenden Analysenwerten, aus der Unveränderlichkeit des Mischschmelzpunktes, den übereinstimmenden Farbenreaktionen, Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnissen. Für die Bestimmung des Drehungsvermögens reichte die verfügbare Substanzmenge nicht aus.

Die bei der Isolierung der beiden beschriebenen Stoffe sich ergebenden Mutterlaugen und Rückstände, die eine grüne, salbenartige Masse darstellten, wurden gemeinsam verseift; das Reaktionsprodukt, in Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, ergab drei Schichten: eine Seifenlösung (d), eine Ätherlösung (e) und eine Zwischenschicht (f). Die aus der Seifenlösung (d) abgeschiedenen Säuren, aus Petroläther umgelöst, stellten eine völlig amorphe, gelbe, zähe, fadenziehende Masse mit dem Neutralisationswert 110.6 und der Jodzahl 41.6 dar, die eine starke, rote Cholestolreaktion zeigte. Sie bestanden somit überwiegend aus Harzsäuren. Doch ließen sich in dem sauren Filtrat des Säuregemisches Glyzerin und Phosphorsäure nachweisen, so daß doch auch das Vorhandensein von Glyzeriden und Lezithin anzunehmen ist. Die oben erwähnte Ätherlösung (e) lieferte einen Rückstand, der aus Essigester fraktioniert krystallisiert wurde. Aus den schwerer löslichen Anteilen ließen sich zwei Körper isolieren, einerseits der früher beschriebene vom Fp. 199° , andererseits ein schlecht krystallisierender vom Fp. 83° . Der letztere konnte auch durch Verseifung des anfangs erwähnten Anteils (c) erhalten werden. Er gibt keine Sterinreaktionen, fällt aus Alkohol gallertig, aus Essigester, Trichloräthylen und Petroläther pulverig oder in kleinen Blättchen aus und zeigt schließlich den Fp. 80° .

Analyse:

3.801 mg Substanz gaben 4.934 mg H_2O und 11.353 mg CO_2 , somit $H = 14.53\%$,
 $C = 81.48\%$.

3·685 mg Substanz gaben 4·783 mg H₂O und 10·977 mg CO₂, somit H = 14·520%, C = 81·240%.

Ber. für C₂₆H₅₄O: H = 14·230%, C = 81·650%.

Der Stoff ist somit Cerylalkohol.

Aus den leichter löslichen Fraktionen von (e) schied sich ein Stoff von besonders hohem Krystallisationsvermögen aus, der durch Umlösen aus Alkohol und Petroläther gereinigt wurde. Der Fp. lag schließlich bei 194°.

Analyse:

4·781 mg Substanz gaben 5·039 mg H₂O und 14·211 mg CO₂, somit H = 11·790%, C = 81·060%.

3·856 mg Substanz gaben 4·085 mg H₂O und 11·497 mg CO₂, daher H = 11·850%, C = 81·340%.

Diese Zahlen würden den Formeln C₃₃H₆₀O₂ oder C₃₃H₅₈O₂ entsprechen.

Die Substanz ist leicht löslich in Essigester, Chloroform und Eisessig, schwerer löslich in Alkohol und Petroläther; aus dem letzteren Lösungsmittel kann man zu Büscheln vereinigte Krystalle von 2 cm Länge erhalten.

Dr. C. Hlawatsch hat diese Krystalle optisch untersucht und teilt darüber folgendes mit:

»Die mir übergebenen Krystalle stellen an einem Ende lanzettartig begrenzte, weiße, respektive farblose Blättchen dar, am anderen laufen sie in zahlreiche, hypoparallel verwachsene, nadelförmige Subindividuen aus. Durch die Blättchenebene sieht man im konvergenten Lichte eine spitze, positive Bisectrix fast senkrecht auf die Tafelebene stehen, die Achsenebene steht senkrecht zur Längsrichtung. Der Achsenwinkel scheint nicht konstant zu sein; während an einigen Blättchen ein Winkel 2 E gleich 88° mittels Bertrand-scher Linse und Objektiv 7 (Keristka) gemessen wurde, lagen an anderen bei Objektiv 7 (Fueß) die Achsen außerhalb des Gesichtsfeldes, mit Objektiv 9 zeigten sie ungefähr dieselbe Distanz wie an einem Blättchen von Topas, dessen Achsenwinkel mit dem Langschen Achsenwinkelapparat zu 113° gemessen wurde. Die Krystalle sind aber gleichwohl nicht rhombisch, sondern monoklin, die Längsrandfläche bildet mit der Tafelfläche einen Winkel von ungefähr 84·5°. Der ebene Winkel des lanzettförmigen Endes beträgt zirka 92° (Normalenwinkel), doch bilden gerade Linien auf der Tafelfläche, die von Subindividuen oder von Spaltrissen herrühren, zirka 115°. Genauere Messungen sind an dem vorliegendem Material nicht zu machen. Die einseitige Ausbildung deutet auf Zugehörigkeit zur sphenoidischen Klasse des monoklinen Systems.«

Der Körper ist optisch aktiv. 0·545 g in 100 cm³ Chloroform drehen im 2 dm Rohr 1·5° Ventzke nach links, somit $[\alpha] = -47·7^\circ$.

Brom wird nicht addiert. Hingegen ist der Stoff acetylierbar. Das Acetylprodukt bildet kleine, meist unscharf begrenzte Prismen vom Fp. 144°. Es konnte nicht völlig rein erhalten werden.

Analyse:

3·665 *mg* Substanz gaben 3·774 *mg* H₂O und 10·810 *mg* CO₂, somit $H = 11·500\%$,
 $C = 80·470\%$.

Die Formel C₃₃H₅₉O₂COCH₃ würde $H = 11·700\%$, $C = 79·240\%$, die Formel
 C₃₃H₅₇O₂COCH₃ $H = 11·360\%$ und $C = 79·540\%$ verlangen.

Die Muttersubstanz vom Fp. 194°, die nach dem Mitgeteilten als ein gut definierbarer Körper angesehen werden kann, möge als Alniviridol bezeichnet werden. Sie hat nahezu dieselbe prozentische Zusammensetzung wie der oben beschriebene Stoff vom Fp. 199°, auch ist der Mischschmelzpunkt beider nicht merklich deprimiert (193°); sie unterscheidet sich jedoch vom Körper mit dem Fp. 199° durch ihr unvergleichlich größeres Krystallisationsvermögen, größere Löslichkeit in Essigester, geringere Löslichkeit in Alkohol und Petroläther, intensivere Cholestolreaktion und schwächere Hesse-Salkowski'sche Reaktion. Während der Körper vom Fp. 199°, der in relativ größter Menge vorhanden ist, als solcher in der Rinde vorkommt, da er auch aus dem unverseiften Rohfett gewonnen werden kann, ließ sich das Alniviridol nur aus dem verseiften Material isolieren und findet sich demzufolge in der Rinde als ein Ester vor.

Die oben genannte Zwischenschichte (*f*) erwies sich als ein Gemisch von überwiegendem Cerylalkohol mit kleineren Mengen des Körpers vom Fp. 199°.

2. Der Ätherauszug konnte nur durch Verseifung aufgearbeitet werden. Auch hier ergab sich beim Ausschütteln des verseiften Produktes zwischen der wässerigen Seifenlösung (*g*) und der Ätherlösung (*h*) eine aus festen Stoffen bestehende Zwischenschichte (*i*), die durch Filtration getrennt wurde. Die Seifenlösung (*g*) lieferte bei der Zerlegung mit Salzsäure ein Harzsäuregemisch, das nach dem Verfahren von Tschirch nach dem Auflösen in Äther durch Ausschütteln mit 1prozentiger Ammonkarbonat-, Soda- und Ätznatronlauge fraktioniert wurde. Nur aus der ersten Ausschüttelung konnten durch Zerlegung mit Salzsäure reichlichere Substanzmengen gewonnen werden; diese bilden eine bräunliche, pulverige Masse, die sich nicht völlig reinigen ließ und den niedrigen Fp. 85° zeigte. Ein ganz ähnliches Produkt war aus der Schwarzerlenrinde gewonnen worden; damals war man der Meinung, daß es sich um ein Fett-Harzsäuregemisch handle, doch ergab jetzt eine nähere Untersuchung, daß wohl nur Harzsäuren allein vorliegen, die einen sehr niedrigen Fp. zeigen. Solche Harzsäuren sind auch anderwärts gefunden worden.¹

Das aus der Ätherlösung (*h*) gewonnene Produkt krystallisierte man zunächst aus Essigester um. Die weitere Reinigung gelang am besten aus Petroläther, dem eine kleine Menge Alkohol zugesetzt worden war. Der Stoff fällt in feinen Nadeln aus, die bisweilen

¹ Tschirch, Die Harze. 2. Aufl., 1906.

zu Büscheln vereinigt sind. Der Fp. lag zunächst bei 240° , erhöhte sich aber durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol, Essigester und Äther auf 250° .

Analyse:

3.736 mg Substanz gaben 4.026 mg H_2O und 10.817 mg CO_2 , somit $H = 12.06\%$,
 $C = 78.99\%$.

Ber. für $C_{24}H_{42}O_2$: $H = 11.60\%$, $C = 79.31\%$.

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Petroläther hingegen sehr schwer löslich und fällt aus diesem Solvens als amorphes Pulver aus. Äther liefert glitzernde Nadelchen, Alkohol Pseudoblättchen, die unter dem Mikroskop als fächerförmig gruppierte Nadeln erscheinen. Die Cholestolreaktion ist kräftig (rot), die Reaktionen nach Hesse-Salkowski, Mole-schott und Mach positiv.

Das Acetylprodukt krystallisiert in Nadeln, die bei 216° schmelzen.

Analyse:

4.084 mg Substanz gaben 3.800 mg H_2O und 11.545 mg CO_2 , daher $H = 10.41\%$,
 $C = 77.12\%$.

Ber. für $C_{24}H_{41}O_2 \cdot COCH_3$: $H = 10.88\%$, $C = 77.22\%$.

Der Körper vom Fp. 250° ist zweifellos identisch mit dem von Weiß aus der Schwarzerlenrinde isolierten Stoff vom Fp. 254° . Dies ergibt sich daraus, daß die Mischschmelzpunkte der beiden Körper wie auch die ihrer Acetylprodukte nicht erniedrigt sind, daß die Analysenzahlen einander naheliegen und die Krystalle gleiche Beschaffenheit und Löslichkeit zeigen.

Die oben erwähnte Partie (i) besteht aus einem Gemisch von Cerylalkohol und einer Substanz, die wahrscheinlich mit der schon öfters gefundenen Plantanolsäure identisch ist. Man kocht mit Wasser aus, trocknet den Rückstand, extrahiert ihn zur Beseitigung des Cerylalkohols mit heißem Petroläther und reinigt ihn nach derselben Methode, die seinerzeit bei der Isolierung der Platanolsäure angewandt worden war. Das schließlich erhaltene Produkt war ein krystallinischer Stoff vom Fp. 279° (unter Zersetzung).

Analyse:

4.050 mg Substanz gaben 4.010 mg H_2O und 11.360 mg CO_2 , somit $H = 11.08\%$,
 $C = 76.49\%$.

Es muß noch bemerkt werden, daß in den Mutterlaugen des Körpers vom Fp. 250° eine sehr niedrig (bei 68 bis 69°) schmelzende Substanz gefunden wurde, deren Identifizierung nicht gelang.

3. Der Alkoholauszug bot nur die gewöhnlichen Bestandteile. Phlobaphene finden sich ziemlich reichlich, ebenso Gerbstoffe, die in der gebräuchlichen Weise isoliert wurden.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: grüne Färbung und Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Calcium- und Baryumhydroxyd: braune Niederschläge; Bleiacetat, Bromwasser, Ammonmolybdat: gelbbraune Fällungen; Formalin-Salzsäure und Kochsalz-Gelatine: gelbliche Niederschläge; Bruzin: graue Fällung; Uranylacetat und Zinnchlorid: braune Niederschläge.

Die Kalischmelze liefert Brenzkatechin. Ferner fanden sich Dextrose und Fruktose vor.

Nachweis:

Darstellung des Phenylosazons vom Fp. 205°. Eine Lösung, die pro 100 cm³ 11.810 g Kupfer reduzierte, drehte im 2-dm-Rohr 6.6° Ventzke nach links; daraus folgt, daß in 100 cm³ 3.445 g Dextrose und 3.151 g Fruktose vorhanden waren, daß also die erstere etwas überwiegt.

Organische Basen waren nicht nachweisbar.

4. Im Wasserauszug fanden sich Pektine, geringe Mengen Oxalsäure und Mineralsalze.

Quantitative Bestimmungen:

1. 17.3762 g Trockensubstanz gaben 0.9705 g in Petroläther, 0.6206 g in Äther und 4.014 g in Alkohol lösliche Stoffe. 2. 16.2013 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm³ gebracht; 100 cm³ dieser Lösung lieferten 0.5069 g Trockenrückstand und 0.0107 g Extraktasche; 300 cm³ derselben Lösung ergaben nach Abzug der Asche 0.0713 g Polysaccharide; 100 cm³ derselben Lösung erfordert zur Neutralisation 1.8 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.008624 g KOH); 100 cm³ derselben Lösung wurden mit 10 cm³ Bleiessiglösung versetzt, 40 cm³ des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0.0565 g Cu entsprechend 0.0290 g Glukose. 3. 7.3275 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 500 cm³ gebracht; 100 cm³ dieser Lösung ergaben 0.4556 g Gesamtextrakt, 100 cm³ derselben Lösung lieferten, nach der offiziellen Methode entgerbt (Faktor 1.27, Korrektur 3.5 mg), 0.2130 g Rückstand, also 0.2426 g Gerbstoff. 4. 6.3075 g Trockensubstanz ergaben 1.6778 g Rohfaser. 5. 1.7925 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 1.75 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0.012236 g N). 6. 1.5843 g Trockensubstanz hinterließen 0.0515 g Asche.

Somit in 100 Teilen:

Petrolätherauszug	5.58	Lösliche Polysaccharide	1.47
Ätherauszug	3.57	Gerbstoffe	16.55
Alkoholauszug	23.11	Reduzierender Zucker	4.91
In Wasser lösliche Stoffe	31.29	Rohfaser	26.60
In Wasser lösliche Mineralstoffe ..	0.66	Gesamtstickstoff	1.19
Freie Säure (als KOH)	0.96	Gesamtasche	3.25

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen und vergleicht sie mit den Befunden von Röglspurger und Weiß bei *Alnus incana* und *glutinosa*, so ergibt sich folgendes: die Voraussetzung, daß die drei untersuchten Pflanzen infolge ihrer nahen, systematischen Stellung eine weitgehende Übereinstimmung in chemischer Beziehung aufweisen würden, hat sich nur teilweise bestätigt, wobei freilich zu bemerken ist, daß die Untersuchung der Grauerlenrinde die erste der im hiesigen Laboratorium durchgeführten

Rindenanalysen war und man natürlich damals die Schwierigkeiten der Aufarbeitung und Trennung teils nicht erkannte, teils nicht zu überwinden vermochte; hingegen hatte die Bearbeitung der Schwarzerlenrinde bereits klarere Resultate ergeben. Der von Röglspurger und Weiß aufgefundene Körper vom Fp. 261° (Alnulin), der zweifellos ein gut definiertes chemisches Individuum ist, konnte in der Grünerle nicht aufgefunden werden. Hingegen fand sich der als Protalnulin bezeichnete Stoff vom Fp. 240° auch hier, allerdings nur in geringer Menge vor. Auch der von Weiß in der Schwarzerlenrinde gefundene Körper vom Fp. 250 bis 254° konnte in der Grünerle konstatiert werden. Der von Weiß als neu angesehene Wachsalkohol ist wahrscheinlich doch nur Cerylalkohol, der sich reichlich in der Grünerle vorfand. Am unerklärlichsten bleibt die Erscheinung, daß der in der Grünerle relativ reichlich vorkommende und durch ein besonderes Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Körper vom Fp. 194° in den beiden anderen Rinden nicht beobachtet wurde. Auch der ähnlich zusammengesetzte, aber doch deutlich verschiedene Stoff vom Fp. 199° ist nicht gefunden worden. Röglspurger beschreibt zwar ein einigermaßen ähnliches Produkt (s. o.), das aber schon bei 179° schmolz und möglicherweise ein Gemisch des Protalnulins mit dem Körper vom Fp. 199° oder, was wahrscheinlicher ist, des letzteren mit Cerylalkohol darstellte; die völlige Abtrennung des letzteren ist in der Tat sehr schwierig und Röglspurger konnte ihn nicht rein darstellen. Der nach Weiß in sehr kleinen Mengen vorkommende Körper vom Fp. 278° ist mit dem in der Grünerle gefundenen von ähnlichem Schmelzpunkt offenbar nicht identisch, weil die Analysenwerte weit auseinanderliegen. Ein klares Bild über die in den *Alnus*-Arten vorkommenden Rindenstoffe ist also noch nicht gewonnen worden, was mit den besonderen Schwierigkeiten der Trennung zusammenhängt. Als sichergestellt können vorläufig gelten: das Alnulin, das Protalnulin, der Körper vom Fp. 250°, der Stoff vom Fp. 194° und der Cerylalkohol. Zur völligen Klarstellung des komplizierten Sachverhaltes wird eine nochmalige Untersuchung der Rinde von *Alnus incana* auf Grund der inzwischen gewonnenen Erfahrungen notwendig sein; diese Untersuchung soll demnächst in Angriff genommen werden.